

ANNALEN DER PHYSIK

GEGRÜNDET 1799 DURCH F. A. C. GREN
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,
J. C. POGGENDORF, G. u. E. WIEDEMANN,
P. DRUDE

VIERTE FOLGE
BAND 76 HEFT 7
DER GANZEN REIHE 381. BANDES 7. HEFT

KURATORIUM:
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK

MIT ZWEI TAFELN



L E I P Z I G

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Im Jahre 1925 erscheinen die Bände 76, 77 und 78 à 8 Hefte. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.— zuzüglich Rm. —.80 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 1.60 für das Ausland.

Ausgegeben im Mai 1925.

Inhalt.

	Seite
1. E. Gehrcke und E. Lau. Über das Wasserstoffspektrum. (Hierzu Tafel X.)	673
2. George Jaffé. Zur statistischen Mechanik nicht-ergodischer Systeme	680
3. E. Bungartz. Beitrag zur Kenntnis des Sauerstoff- und Schwefelspektrums	709
4. Walther Deutsch. Spitzenentladung und elektrischer Wind. (Hierzu Tafel XI.)	729
5. Erich Marx. Elektrizitätsleitung, Ladungszahl, Beweglichkeit und thermische Ionisation in Flammgasen	737

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **München, Leopoldstraße 91.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortgeschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl **aufzuführen**.

Viel
wir
beric

besc
Rich
ein
5,2
Pum
war
verb

Row
Film
wurc
fand
näm
mit
1700

mit
Emi
jedoc
licht

ebene

A

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 76.

1. Über das Wasserstoffspektrum; von E. Gehrcke und E. Lau.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Hierzu Tafel X.)

Im Anschluß an zwei frühere Mitteilungen¹⁾ über das Viellinienspektrum und das Kontinuum des Wasserstoffs haben wir unsere Untersuchungen weiter fortgesetzt, wie im folgenden berichtet wird:

§ 1. Als Spektralrohr verwandten wir ein dem früher beschriebenen ähnliches, doch mit der Abänderung, daß in Richtung des innen versilberten, 60 cm langen Leuchtrohres ein Rohrstück mit Flußspatfenster (Dicke der Flußspatplatte 5,2 mm) angeschmolzen war. Um den Gasdruck des von der Pumpe abgeschmolzenen Rohres besser konstant zu halten, war mit ihm ein etwa 1 Liter fassender Glaskolben dauernd verbunden.

Das Spektrum, welches in erster Ordnung eines großen Rowlandsehen Gitters von 6,5 m Radius auf 2 m langen Filmstreifen in meist 18stündiger Belichtungsdauer aufgenommen wurde, zeigte im Ultraviolett vor allem das Kontinuum; wir fanden dieses Spektrum, soweit wie unsere Aufnahmen reichten, nämlich bis etwa 1950 Å.-E. Dieser Befund ist im Einklang mit der Angabe von Schumann²⁾, welcher das Kontinuum bis 1700 Å.-E. erhielt.

Außer dem Kontinuum traten trotz Füllung unserer Röhre mit reinem, elektrolytischem Wasserstoff einige hundert Emissionslinien im Ultraviolett auf. Von diesen möchten wir jedoch nur wenige dem Wasserstoff zuschreiben, nämlich die lichtschwachen Linien 3395,2, 3394,9, 3390,1, 3368,5, 3316,0,

1) E. Gehrcke u. E. Lau, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. S. 453. 1922; ebenda S. 242. 1923.

2) V. Schumann, Smithsonian Inst. 29. Nr. 1413. S. 13. 1903.

3315,4, 3314,9 Å.-E., von denen 3394,9 noch am stärksten war; alle anderen Linien halten wir durch Verunreinigungen entstanden. Denn die meisten verloren, im Gegensatz zum Kontinuum und den andern bekannten Linien des Viellinienspektrums, an Helligkeit, als die Aufnahme wiederholt wurde; nach etwa 30stündiger Brenndauer der Röhre waren sie verschwunden und nur noch die scharfe Absorptionslinie 2536,7 Å.-E., herrührend von Spuren Quecksilberdampfes, vorhanden. Bei Einschaltung einer Funkenstrecke (diese und die Röhre hintereinander, Kapazität von etwa 5500 cm parallel dazu) traten noch wenige lichtschwache Linien dazu auf, von denen aber die beiden verhältnismäßig stärksten, nämlich 2881,7 und 2507,0 Å.-E. dem Silicium angehören.

Wir verglichen das im Anfang des Betriebes in unserm Wasserstoffrohr erhaltene linienreiche Emissionsspektrum im Ultraviolett mit dem Spektrum des Kohlenoxyds; dieses Gas, das uns Hr. Dr. Tepohl freundlichst zur Verfügung gestellt hatte, füllten wir in eine zweite, ebenso wie die obige gebaute Spektralröhre und photographierten das Spektrum. Es zeigte sich, daß die stärksten Bandenlinien des Kohlenoxyds mit den Linien des ultravioletten Emissionsspektrums im Wasserstoffrohr zusammenfielen, so daß kein Zweifel besteht, daß der Wasserstoff mit Spuren von CO verunreinigt war.

Sonach kommen wir zu dem Ergebnis, daß zwischen 3300 und 1950 Å.-E. das Spektrum des reinen Wasserstoffs frei von Linien ist und nur aus dem Kontinuum besteht. Sollten in diesem Bereich Linien vorhanden sein, so müßten sie erheblich schwächer sein, als die andern bekannten Linien des Viellinienspektrums. Dieser Befund ist nicht in Einklang mit Messungen früherer Beobachter, besonders mit Liveing und Dewar¹⁾ und von Watson²⁾, denn sie gaben unterhalb 3300 Å.-E. eine ganze Anzahl Linien an, die dem Wasserstoff zugeschrieben werden; Watson z. B. 47 Linien. Mit wenigen Ausnahmen fallen aber die gemessenen Wellenlängen mit stärkeren CO-Banden zusammen, und wir möchten deshalb schließen, daß in den Leuchtröhren der früheren Beobachter

1) Liveing u. J. Dewar, Phil. Trans. A 179. S. 27. 1888.

2) Watson, Proc. Roy. Soc. 82. S. 204. 1909.

die auch sonst oft störenden Bandenlinien des Kohlenoxyds vorhanden gewesen sind.

§ 2. In den verschiedenen Aufnahmen des Wasserstoffspektrums, die wir erhielten, war das Kontinuum stark, wenn auch das Viellinienspektrum stark auftrat. Andererseits war in Röhren, welche die Balmerreihe stark, das Viellinienspektrum schwach zeigten, auch das Kontinuum schwach. Hiermit befindet sich das Spektrum eines gebremsten Kathodenstrahles in bestem Einklang.¹⁾ Wir fanden, daß langsame Elektronen, die die Balmerreihe sehr schwach oder gar nicht zu erregen vermögen, das Viellinienspektrum wie auch das Kontinuum kräftig anregen.

Andererseits hat aber Stark²⁾ in einer geschichteten Entladung im Wasserstoff das kontinuierliche Spektrum und die Bandenlinien des Viellinienspektrums voneinander räumlich getrennt beobachtet. Nach Horton und Davies³⁾ sollen die Anregungsspannungen der beiden Spektren voneinander verschieden sein, nämlich 12,6 Volt für das Kontinuum und 15,9 Volt für das Viellinienspektrum. Wir haben uns die Frage gestellt, ob sich weitere Unterschiede beider Spektren feststellen lassen und die Helligkeit der beiden Spektren in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der sie erzeugenden Elektronen untersucht (die „Anregungsfunktion“). Man sieht in Fig. 1, Taf. X für die Wellenlängen 2400, 2900 und 3500 Å.-E. des Kontinuums und 6100 Å.-E. der roten Wasserstoffbande (Furchebande) die Kurven, welche die Schwärzung (Ordinate) mit der Geschwindigkeit der erregenden Kathodenstrahlen (Abszisse) verbindet; diese Kurven wurden von uns erhalten, indem das Bild eines gebremsten Kathodenstrahles auf dem Spalt eines Quarzspektrographen abgebildet und das Spektrum photographiert wurde⁴⁾; die Originalphotographie ist dann mit Koch-Gosschem Registrierphotometer (Übersetzungs-

1) E. Gehreke u. E. Lau, a. a. O. S. 242. 1923.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. 52. S. 272. 1917.

3) F. Horton u. B. Davies, Die Naturwiss. S. 708. 1924.

4) Die Originalaufnahme ist in unserer früheren Mitteilung „Sitz.-Ber. Berl. Akad. S. 242, Taf. III, Fig. 8, 1923“ wiedergegeben, wo sich auch die nähere Beschreibung der Versuchsanordnung findet.

verhältnis 1:1) an den Stellen der vier Wellenlängen 2400, 2900, 3500 und 6100 Å.-E. photographisch registriert worden. Man sieht in Fig. 1, Taf. X zwischen den durch die Pfeile gekennzeichneten Spalträndern den Verlauf der Helligkeitskurve, und zwar entspricht der linke Teil jedes Bildes dem dunklen, nichtleuchtenden Teil des Kathodenstrahles, also den *kleinen* Elektronengeschwindigkeiten; von hier aus steigt die Helligkeit steil an und fällt danach auf der Seite der größeren Elektronengeschwindigkeiten langsam ab. Das kleine Maximum der Kurven bei größeren Elektronengeschwindigkeiten rührt vom Licht einer sekundären Entladung her, die den aus einer Blende austretenden Kathodenstrahl umgab und sich nicht vermeiden ließ. Aus Fig. 1, Taf. X geht hervor, daß die Wellenlängen 2400, 2900 und 3500 Å.-E. des Kontinuums die *gleiche* Helligkeitskurve der verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten ergeben, während die Bande 6100 Å.-E. davon abweicht. Der Anstieg der Helligkeit ist weniger steil als beim Kontinuum, das Maximum breiter und, wie die Ausmessung ergibt, um etwa 0,4 mm nach der Seite der größeren Elektronengeschwindigkeiten gelegen. Dieser Betrag von 0,4 mm auf der Photographie bedeutet in unserer Versuchsanordnung rund 6 Volt und dieser Wert ist größer als die Differenz 3,3 Volt der Anregungsspannungen von Horton und Davies (s. oben). Nun sind aber die Maxima der Anregungsfunktion *nicht* diejenigen Punkte der Funktion, die der Anregungsspannung entsprechen; aus unserer Fig. 1, Taf. X ist ersichtlich, daß bei der Bande 6100 Å.-E. der Unterschied des Maximums der Anregungsfunktion von dem Fußpunkte der Kurve, welcher die Anregungsspannung kennzeichnet, größer ist als beim Kontinuum, und dementsprechend muß der von uns gefundene Wert 6 Volt größer sein als der Wert 3,3 Volt von Horton und Davies, wie es ja auch der Fall ist.

§ 3. Wie in unserer früheren Mitteilung erwähnt, besteht eine Parallele zwischen dem durch langsame Elektronen angeregten Leuchten und den durch Verwendung einer Kondensatorentladung in einer Wasserstoffröhre stark *geschwächten* Linien. Die Funkenentladung bewirkt, daß die durch langsame Elektronen anregbaren Linien gegenüber den andern Linien

zurücktreten, so daß das Funkenspektrum erheblich linienärmer ist als das der gewöhnlichen Entladung. Wir vermuten, daß auch im kurzwelligen Bereich noch Bandenlinien vorhanden sind, möchten aber hier nur die folgenden Linien hervorheben, welche im Funkenspektrum sehr geschwächt bzw. ausgelöscht waren.

*4134,14	4085,39	4034,25	3987,06	3936,—	*3884,32	*3836,59		3732,25
	4079,08	*4028,46	3978,94	*3927,32	3878,79		3777,22	3725,—
*4123,90	4074,25	4024,86	*3974,30	*3924,57	3874,27	3824,—	3774,40	3722,27

Wie man sieht, bilden diese Linien drei Reihen von näherungsweise gleichabständigen Paaren; an den mit * bezeichneten Linien ist Starkeffekt gefunden worden.¹⁾ — Übrigens wurde auch an vier Linien der blauen $\Delta\lambda$ -Bande Starkeffekt beobachtet.¹⁾

§ 4. Den früher von uns gefundenen Liniengruppen²⁾ möchten wir die folgenden hinzufügen:

Gruppe A	Differenz gegen Mitte
z 6026,21	146,34
z 6021,53	139,66
z 6003,08	121,21
nz 5950,15	68,28
nz 5947,56	65,69
z 5938,87	57,00
nz 5925,09	43,22
z 5884,91	3,04
5884,18	2,31
(Mitte 5881,87)	0
5879,55	2,32
z 5878,78	3,14
z 5836,28	45,59
z 5822,99	58,88
nz 5815,18	66,69
z 5812,82	69,05
z 5760,58	121,29
5742,05	139,82
5735,37	146,50

1) Vgl. die Zusammenstellung v. Takamine u. Kokubu, *Memoirs of the College of Science, Kyoto*, 3. S. 271. 1919.

2) E. Gehrcke u. E. Lau, *a. a. O.* S. 456 u. 249.

Gruppe B	Differenz gegen Mitte
z 5888,41	56,01
z 5872,12	39,72
z 5869,47	37,07
nz 5850,15	17,75
5833,18	0,78
(Mitte 5832,40)	0
z 5831,62	0,78
nz 5816,76	15,64
nz 5794,94	37,46
nz 5791,93	40,47
z 5775,28	57,12

Hier zeigen die mit z bezeichneten Linien nach Dufour und Croze Zeemaneffekt, die mit nz bezeichneten zeigen nicht Zeemaneffekt; von den übrigen ist die magnetische Aufspaltung unbekannt. Sonach bilden diese Linien, wie die Wellenlängendifferenzen erkennen lassen, näherungsweise symmetrische Gruppen von Linien, von denen die meisten im magnetischen Felde aufgespalten werden. Bemerkenswert ist, daß von allen 19 hier in Frage kommenden Spektrallinien, für welche Croze magnetische Aufspaltung gefunden hat, jetzt nur noch zwei Linien übrig sind, die bisher nicht in Gruppen eingeordnet wären, nämlich die schwachen Linien 5970,49 und 5956,64 Å.-E.

§ 5. Zum Schluß seien noch zwei experimentelle Hilfsmittel erwähnt, deren wir uns bei unseren Aufnahmen mit dem Gitter bedient haben.

Es ist häufig nötig, die Übereinanderlagerung der Spektren verschiedener Ordnung mit in Kauf zu nehmen und man will dann wissen, zu welcher Ordnungszahl eine einzelne Linie gehört. Um dies festzustellen, brachten wir vor dem Spalt ein kleines, schwach keilförmiges Flußspatplättchen von $\frac{1}{10}$ mm Dicke an¹⁾, dessen Ebene und Keilkante nahezu senkrecht zum Spalt stand, so daß das Plättchen unter großem Einfallswinkel von über 70° vom Licht durchsetzt wurde. Auf diese Weise wird das Spektrum von Interferenzstreifen durchzogen, bzw. es wird bei engem Spalt jede Linie durch Interferenzmaxima und -minima markiert; hierbei muß nur dafür gesorgt sein, daß der Astigmatismus des Gitters aufgehoben ist, was

1) Bezogen von der Firma Halle Nachf., Berlin.

in bekannter Weise durch eine zwischen Gitter und Spalt angebrachte Zylinderlinse bewirkt wird. Benachbarte Linien gleicher Ordnung haben die gleiche Anzahl von Interferenzmaximis und -minimis, benachbarte Linien ungleicher Ordnung aber nicht. So hat z. B. eine violette Linie zweiter Ordnung, die dicht neben einer roten Linie erster Ordnung steht, doppelt so viel Interferenzmaxima als die rote Linie. Allgemein ist das Verhältnis der Interferenzmaxima benachbarter Linien gleich dem Verhältnis ihrer Ordnungszahlen. Zweifel über die Zugehörigkeit der Linien sind auf diese Weise behoben.

Das andere experimentelle Hilfsmittel bestand darin, die Helligkeit der Spektren zu steigern, indem man eine Zylinderlinse von über 1 m Länge dicht vor dem Aufnahmefilm anbrachte; die damit erzielte Wirkung ist aus dem bei früherer Gelegenheit Gesagtem¹⁾ ohne weiteres ersichtlich; die Linse war längs des Gitterspektrums gebogen, also vom Radius 6,5 m. Wir mußten uns zunächst damit begnügen, uns eine solche Zylinderlinse aus einem gewöhnlichen Glasstab, der durch Erhitzen weich gemacht wurde, selbst herzustellen. Als Probe einer Aufnahme, welche die Methode kennzeichnet, sei Fig. 2, Taf. X mitgeteilt: Die kleinen Halbmonde²⁾ sind Spektrallinien aus dem grünen Teil des Wasserstoffspektrums, wie sie durch die Zylinderlinse erzeugt werden, während die darunter befindlichen geraden Linien, die nur schwach sichtbar sind, von dem gewöhnlichen, *ohne* Zylinderlinse erzeugten Spektrum herrühren.

1) E. Gehrcke, Ztschr. f. Instrkde. S. 87. 1911.

2) Die halbmondförmige Form erklärt sich dadurch, daß die gebogene Zylinderlinse schräg zur Gitternormale gestellt werden mußte.

(Eingegangen 4. Februar 1925.)

2. Zur statistischen Mechanik nicht-ergodischer Systeme;

von George Jaffé.

In dieser Zeitschrift hat der Verfasser vor einiger Zeit eine Arbeit veröffentlicht¹⁾, in der gezeigt wird, daß man im Rahmen der klassischen statistischen Mechanik zu Abweichungen vom Gleichverteilungssatz gelangen kann, die bei Oszillatoren und Rotatoren in Richtung auf die empirischen Ergebnisse liegen. Die Untersuchung ging von der Auffassung aus, daß die Ergodenhypothese — als letzte Quelle des Gleichverteilungssatzes — eine ungerechtfertigte Bevorzugung der Energie als einziger Bewegungsinvariante der betrachteten Systeme darstellt, und daß auch der Stoßzahlansatz²⁾ aufzugeben sei. Insbesondere wurde der letztere durch eine Form des Häufigkeitsgesetzes ersetzt, die man als „Paaransatz“ bezeichnen kann, und bei der die Wahrscheinlichkeit für das gleichzeitige Auftreten je einer bestimmten Phase bei 2 Molekülen nicht gleich dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten für die betreffenden Phasen ist. Nun geht die Anwendung des Paaransatzes auf Boltzmann zurück und wurde darum in der früheren Arbeit ohne Bedenken übernommen; trotzdem könnte die Form dieses Häufigkeitsansatzes Einwänden begegnen, zum mindesten erfordert ihre logische Zulässigkeit eine Prüfung. Auch handelt es sich bei den vom Verfasser aufgestellten Häufigkeitsgesetzen um ganz spezielle Ansätze, von denen nur so viel bewiesen wurde, daß sie bei Beschränkung auf binäre Stöße stationär sind, bei denen aber durchaus nicht ersichtlich ist, unter welchen Voraussetzungen sie für das Gleichgewicht notwendig sind.

1) G. Jaffé, Ann. d. Phys. 74. S. 628. 1924. Auf diese Arbeit wird im Text mit A. und folgender Seitenzahl verwiesen.

2) P. u. T. Ehrenfest, Math. Enc. IV. 32. § 3b.

Aus diesen Gründen schien es dem Verfasser erforderlich, zu untersuchen, in welchem Zusammenhang der Paaransatz mit den Prinzipien der statistischen Mechanik steht und unter welchen allgemeineren Voraussetzungen Abweichungen vom Gleichverteilungssatz gefolgert werden können. Diese Untersuchung wird im folgenden durchgeführt, soweit die Bewegung und Wechselwirkung einzelner Massenpunkte in Frage kommt. Es wird sich dabei ergeben, daß schon die Berücksichtigung der Schwerpunktsintegrale eine Durchbrechung der Allgemeingültigkeit des Gleichverteilungssatzes zur Folge hat; zugleich wird sich zeigen, daß mit der Ergodenhypothese auch der Stoßzahlansatz aufzugeben ist und daß an seine Stelle als nächste Approximation der Paaransatz in der Form, in der er früher vom Verfasser benutzt wurde, zu treten hat. Durch diese Ergebnisse finden auch die früheren Betrachtungen über das Gleichgewicht von freien und elastisch gebundenen Atomen eine neue Stütze.

§ 1. Ergoden höherer Stufe.

Die Grundvorstellung, die allem Folgenden zugrunde liegt, besteht darin, daß außer dem Energieintegral noch andere Bewegungsinvarianten bei Aufstellung der statistischen Gesetze zu berücksichtigen sind, und zwar in einer Zahl, die sich nicht allgemein angeben läßt, sondern die durch die dynamische Natur der betrachteten Systeme jeweils vorgeschrieben wird. Der Weg, den man dabei einzuschlagen hat, ist durch Boltzmann selbst vorgezeichnet.¹⁾ In derselben Abhandlung, in der das Wärmegleichgewicht zwischen Gasmolekülen aus der Ergodenhypothese abgeleitet wird, behandelt Boltzmann auch das Problem, das er als das „Problem des Wärmegleichgewichts zwischen einer endlichen Zahl von Atomen“ bezeichnet. Es wird dabei ein System materieller Punkte betrachtet, dessen Zustand durch n Variable s_1, s_2, \dots, s_n bestimmt ist²⁾, und

1) L. Boltzmann, Wien. Ber. 63. S. 679. 1871; Wiss. Abh. I, S. 259.

2) In der zitierten Abhandlung wird noch nicht auf generalisierte Koordinaten Bezug genommen, doch gelten die hier benutzten Beziehungen unverändert, wenn man unter den s_i kanonische Variable und Momente versteht.

es wird nach der Zeit gefragt, „während welcher durchschnittlich $s_1, s_2, \dots s_k$ zwischen

(A) s_1 und $s_1 + ds_1, s_2$ und $s_2 + ds_2 \dots s_k$ und $s_k + ds_k$

liegen“, falls die Bewegung stationär ist, und wenn die $n - k$ anderen Variablen durch $n - k$ die Zeit nicht enthaltende Integrale

$$\varphi_n(s_1, s_2, \dots s_n) = a_n, \quad \varphi_{n-1}(s_1, s_2, \dots s_n) = a_{n-1}, \\ \dots \varphi_{k+1}(s_1, s_2, \dots s_n) = a_{k+1}$$

festgelegt sind. Boltzmann findet für die gesuchte relative Verweilzeit den Ausdruck¹⁾

$$(1) F(s_1, s_2, \dots s_k) ds_1 ds_2 \dots ds_k = \frac{C ds_1 ds_2 \dots ds_k}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \cdot \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}} \dots \frac{\partial \varphi_{k+1}}{\partial s_{k+1}}},$$

wo C eine Konstante bedeutet.

Obgleich also Boltzmann die Methode für die Behandlung nicht-ergodischer Zustandsverteilungen angegeben und in der zitierten Abhandlung auch einige spezielle Beispiele für solche aufgestellt hat, ist doch von ihm und anderen in der Folgezeit bei statistischen Untersuchungen fast ausschließlich das Energieintegral berücksichtigt worden; eine wichtige Ausnahme macht die gleich zu erwähnende Arbeit von Maxwell aus dem Jahre 1879.

Es muß nun zunächst festgelegt werden, in welcher Bedeutung der Begriff „ergodisch“ im folgenden gebraucht werden soll. Ergodische Systeme in dem strengen, ursprünglich von Boltzmann und Maxwell gemeinten Sinne, d. h. Systeme, deren Bahnkurve durch jeden Punkt der Energiefläche hindurchführt²⁾, kann es, wie Rosenthal und Plancherel³⁾ gezeigt haben, nicht geben. Dagegen läßt sich nach Rosenthal⁴⁾ die Gastheorie auf die Quasiergodenhypothese aufbauen,

1) Die relative Verweilzeit ist durch einen Grenzwert zu definieren (P. Hertz in R. H. Weber u. R. Gans, Repertorium d. Phys. I. Band, 2. Teil, 8. Buch, §§ 249, 250); die Frage nach der Existenz dieses Grenzwerts wird bei L. Boltzmann nicht berührt (s. u. S. 688).

2) Man vgl. zu diesen Definitionen P. Hertz, a. a. O. S. 482ff.

3) A. Rosenthal, Ann. d. Phys. 42. S. 796. 1913. M. Plancherel, Ann. d. Phys. 42. S. 1061. 1913.

4) A. Rosenthal, Ann. d. Phys. 43. S. 994. 1914.

die nur voraussetzt, daß jede Bahnkurve jedem Punkte der Energiefläche beliebig nahe kommt. Neuerdings ist von Artin¹⁾ ein Beispiel für ein in diesem Sinne quasiergodisches System gegeben worden, so daß die Hypothese jedenfalls nicht, wie die Ergodenhypothese, in sich widerspruchsvoll ist.

Da demnach eine Verwechslung zwischen ergodischen und quasiergodischen Systemen ausgeschlossen ist, wird in der vorliegenden Arbeit der Einfachheit halber „ergodisch“ für den Begriff gesetzt, der bisher als „quasiergodisch“ bezeichnet wurde. Ferner soll dieser Begriff in folgender Weise erweitert werden: kommt die überwiegende Mehrzahl („fast alle“) der Bahnkurven eines Systems jedem Punkte des Phasenraums beliebig nahe, der mit dem Energieintegral und $f - 1$ weiteren zeitlosen Integralen der Bewegungsgleichungen vereinbar ist, so wollen wir das System eine „Ergode f ter Stufe“ nennen. In dieser Bezeichnungsweise ist also ein System, das man früher als quasiergodisch bezeichnete, eine „Ergode erster Stufe“. Wo ein Mißverständnis ausgeschlossen ist, möge auch die Bezeichnung der Stufe wegfallen dürfen.

Führt man nun die Hypothese ein, daß die von Boltzmann betrachteten Systeme (vgl. oben S. 681 bis 682) Ergoden ($n - k$)ter Stufe sind, so existiert der die relative Verweilzeit definierende Grenzwert und (1) stellt die einzige stationäre Zustandsverteilung dar.²⁾ Ferner kann man dann die bis dahin allein betrachtete Zeitgesamtheit³⁾ durch die „zugehörige virtuelle Gesamtheit“ ersetzen — auch dieser Schritt ist schon von Boltzmann ausgeführt —, d. h. man denke sich eine große Zahl unabhängiger Systeme, die alle ebenso gebaut sind, wie das vorgegebene, und die nach dem Gesetz (1) in der Phase

1) E. Artin, *Abh. a. d. Math. Sem. d. Hamb. Univ.* 3. S. 170. 1924. In dem Artinschen Beispiel sind „fast alle“ (im Sinne der Mengenlehre) Bahnkurven quasiergodisch; es dürfte darum vorzuziehen sein, diese Verallgemeinerung in die Definition der quasiergodischen Systeme aufzunehmen.

2) Der Beweis dafür ist zwar bisher nur für den Fall $f = 1$ von Rosenthal (a. a. O.) erbracht, aber der Rosenthalsche Beweis läßt sich ohne weiteres auf Ergoden höherer Stufe übertragen.

3) Zu den hier benutzten Begriffen „Zeitgesamtheit“, „zugehörige virtuelle Gesamtheit“, „relative Verweilzeit“, „Phasenhäufigkeit“ vgl. man P. Hertz, a. a. O.

verteilt sind. Auch diese virtuelle Gesamtheit befindet sich in statistischem Gleichgewicht und die Formel (1) bedeutet dann nicht mehr die relative Verweilzeit in der Zeitgesamtheit, sondern die relative Häufigkeit der Systeme von der Phase (A) in der virtuellen Gesamtheit. Der größeren Bequemlichkeit halber werden wir im folgenden die den Ergoden zugehörigen virtuellen Gesamtheiten der Vorstellung zugrunde legen und demgemäß von Häufigkeiten sprechen.

§ 2. Berücksichtigung der Schwerpunktsintegrale.

Wir wenden uns nunmehr der Betrachtung eines Systems zu, das aus diskreten Massenpunkten besteht. Das ganze System sei in eine starre Hülle eingeschlossen und zwischen den Massenpunkten, sowie bei der Wechselwirkung zwischen ihnen und der Hülle, mögen beliebige konservative Kräfte wirksam sein, die sich aus dem Potential V ableiten.

Wird das ganze System, einschließlich der Hülle, als frei angesehen, so bestehen außer dem Energieintegral die drei Schwerpunkts- und die 3 Flächenintegrale; macht man dann die Annahme, daß das System eine Ergode siebenter Stufe sei, so läßt sich die zugehörige Zustandsverteilung angeben. Diese Aufgabe ist von Maxwell in der bereits erwähnten Abhandlung gelöst.¹⁾ Für unsere Zwecke, namentlich für die spätere Übertragung der Ergebnisse auf Oszillatoren, ist es aber wesentlich, den Einfluß der Schwerpunktsintegrale gesondert zu untersuchen. Wir sehen darum vorläufig von der Existenz der Flächenintegrale ab und behandeln das System als Ergode vierter Stufe. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung legen wir auch der Hülle nur translative Freiheitsgrade bei und denken sie uns durch irgendwelche Vorrichtungen verhindert, Rotationen auszuführen.

Im folgenden soll die Hülle stets als eine der Massen des Systems angesehen und ihre Lage durch ihre Schwerpunktskoordinaten angegeben werden. Es sollen insgesamt, also einschließlich der Hülle, n Massen m_i ($i = 1, 2, \dots, n$) vorhanden sein und ihre Koordinaten x_i, y_i, z_i auf ein festes recht-

1) J. Cl. Maxwell, *Cambr. phil. Trans.* XII, 3. S. 561. 1879; *Scient. Pap.* II, S. 730.

winkliges Koordinatensystem bezogen werden. Die Energie des Systems ist dann durch

$$(2) \quad E = V + \sum_1^n \frac{m_i}{2} (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2)$$

gegeben. Die Gesamtmasse bezeichnen wir mit M , die Schwerpunktskoordinaten mit X, Y, Z und die Koordinaten der Einzelmassen relativ zum Schwerpunkt mit ξ_i, η_i, ζ_i .

Wir haben nun nach der allgemeinen Vorschrift (1) vier der Geschwindigkeitsdifferentialiale durch die Differentialiale von E, \dot{X}, \dot{Y} und \dot{Z} zu ersetzen. Wir schreiben zunächst $\left(\frac{M}{m_n}\right)^3 d\dot{X}d\dot{Y}d\dot{Z}$ für $d\dot{x}_n d\dot{y}_n d\dot{z}_n$; dann führen wir an Stelle von $\dot{x}_i, \dot{y}_i, \dot{z}_i$ ($i = 1, 2, \dots, (n-1)$) die relativen Geschwindigkeiten $\dot{\xi}_i, \dot{\eta}_i, \dot{\zeta}_i$ ($i = 1, 2, \dots, (n-1)$) ein, und schließlich ersetzen wir $d\dot{\xi}_1$ durch dE . Als Häufigkeitsgesetz ergibt sich so für die betrachtete Ergode vierter Stufe, wenn alle konstanten Faktoren in einer Konstante C_1 vereinigt werden

$$(3) \quad F(\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi_2, \eta_2, \zeta_2, \dots, \xi_{n-1}, \eta_{n-1}, \zeta_{n-1}) d\eta_1 d\zeta_1 \dots d\zeta_{n-1} = \frac{C_1}{\frac{\partial E}{\partial \dot{\xi}_1}} d\eta_1 d\zeta_1 \dots d\zeta_{n-1}.$$

Hier, wie überall im folgenden, ist die — als gegeben zu denkende — Konfiguration durch das Argument ξ_i angedeutet, und das Produkt der Koordinatendifferentiale ist auf beiden Seiten der Gleichung unterdrückt. Die Energie E ist noch in den Variablen $\xi_i, \xi_1, \eta_1, \dots, \zeta_{n-1}$ auszudrücken.

Nun ist

$$(4) \quad E = V + \frac{M}{2} (\dot{X}^2 + \dot{Y}^2 + \dot{Z}^2) + \sum_1^n \frac{m_i}{2} (\dot{\xi}_i^2 + \dot{\eta}_i^2 + \dot{\zeta}_i^2);$$

wegen der Relationen

$$\sum_1^n m_i \xi_i = 0, \quad \sum_1^n m_i \eta_i = 0, \quad \sum_1^n m_i \zeta_i = 0$$

erhält man also

$$(5) \quad E = V + \frac{M}{2} (\dot{X}^2 + \dot{Y}^2 + \dot{Z}^2) + E'$$

mit der Bedeutung

$$(6) \quad E' = \sum_1^{n-1} \frac{m_i}{2} (\dot{\xi}_i^2 + \dot{\eta}_i^2 + \dot{\zeta}_i^2) + \sum_1^{n-1} \frac{m_i m_k}{2 m_n} (\dot{\xi}_i \dot{\xi}_k + \dot{\eta}_i \dot{\eta}_k + \dot{\zeta}_i \dot{\zeta}_k).$$

Die Größe E' ist als kinetische Energie der inneren Bewegung zu bezeichnen.

Da nach (5) $\frac{\partial E}{\partial \xi_i} = \frac{\partial E'}{\partial \xi_i}$ ist, zeigt ein Vergleich von (3)

mit (1), daß die betrachtete Ergode vierter Stufe von n Massenteilchen gleichbedeutend ist mit einer Ergode erster Stufe von $n-1$ Massenteilchen und der Energie E' . Damit ist aber der weitere Verlauf der Rechnung vorgeschrieben. E' ist eine homogene Funktion zweiten Grades der Geschwindigkeiten ξ_i, η_i, ζ_i ($i = 1, 2, \dots, (n-1)$), es sind also Momentoide u_i, v_i, w_i , d. h. lineare Kombinationen der ersteren einzuführen, derart, daß sich E' als Summe von Quadraten in den letzteren darstellt. Die mittlere lebendige Kraft pro Momentoid ist dann für jede Konfiguration gleich, und der Gleichverteilungssatz bleibt in einem gewissen *formalen* Sinne bestehen. Uns interessiert hier aber nicht die mittlere lebendige Kraft pro Momentoid, sondern die mittlere Energie der Translationsbewegung der einzelnen Teilchen relativ zum Schwerpunkt, und man ersieht schon aus der eben angestellten Betrachtung, daß für diese der Gleichverteilungssatz nicht mehr gelten kann.

Wir haben also E' in eine Summe von Quadraten umzurechnen. Das geschieht mit Hilfe der folgenden Rekursionsformel, die man nach dem Verfahren der quadratischen Ergänzung gewinnt. Seien vorübergehend x_i irgendwelche Variablen, m_i irgendwelche konstante Faktoren ($i = 1, 2, \dots, n-1$) und γ_{n-1} eine weitere Konstante, so ist

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} \sum_1^{n-1} \frac{m_i}{2} x_i^2 + \frac{1}{2\gamma_{n-1}} \sum_1^{n-1} \sum_{i,k} m_i m_k x_i x_k = \\ = r_{n-1}^2 + \sum_1^{n-2} \frac{m_i}{2} x_i^2 + \frac{1}{2\gamma_{n-2}} \sum_1^{n-2} \sum_{i,k} m_i m_k x_i x_k. \end{aligned} \right.$$

Dabei ist

$$(7a) \quad \left\{ \begin{aligned} r_{n-1} = \sqrt{\frac{m_{n-1}}{2} \left(1 + \frac{m_{n-1}}{\gamma_{n-1}} \right)} \cdot x_{n-1} + \\ + \frac{1}{2\gamma_{n-1}} \frac{\sum_1^{n-2} m_i x_i}{\sqrt{\frac{m_{n-1}}{2} \left(1 + \frac{m_{n-1}}{\gamma_{n-1}} \right)}}, \end{aligned} \right.$$

$$(7b) \quad \gamma_{n-2} = \gamma_{n-1} + m_{n-1}$$

gesetzt.

Wendet man diese Formel je $(n-2)$ mal zur Reduktion der ξ_i , η_i und ζ_i an, so ergibt sich

$$(8) \quad E' = \sum_1^{n-1} (u_i^2 + v_i^2 + w_i^2);$$

dabei gilt

$$(9) \quad u_i = \sqrt{\frac{m_i}{2} \left(1 + \frac{m_i}{\gamma_i}\right)} \cdot \xi_i + \frac{1}{2\gamma_i} \frac{\sum_1^{i-1} m_k \xi_k}{\sqrt{\frac{m_i}{2} \left(1 + \frac{m_i}{\gamma_i}\right)}}$$

$$(i = n-1, n-2, \dots, 2, 1)$$

mit zwei analogen Gleichungen für v_i , w_i und der Bedeutung

$$(10) \quad \gamma_{n-1} = m_n; \quad \gamma_{i-1} = \gamma_i + m_i. \quad (i = n-1, n-2, \dots, 2, 1)$$

Insbesondere ist also

$$(11) \quad u_1 = \sqrt{\frac{\mu_1}{2}} \xi_1, \quad v_1 = \sqrt{\frac{\mu_1}{2}} \eta_1, \quad w_1 = \sqrt{\frac{\mu_1}{2}} \xi_1,$$

wobei

$$(12) \quad \mu_1 = m_1 \left(1 + \frac{m_1}{\gamma_1}\right), \quad \gamma_1 = \sum_2^n m_i$$

gesetzt ist. An Stelle von (12) kann man auch schreiben

$$(12a) \quad \mu_1 = m_1 \frac{M}{M - m_1}.$$

Wir haben die Momentoide nicht so bestimmt, daß die Determinante $D = \left| \frac{\partial u_i}{\partial \xi_n} \right|$ den Wert 1 annimmt, wie das sonst üblich ist. Daher tritt diese Determinante, die einen konstanten Wert hat, bei der Umrechnung von (3) in die neuen Variablen als Divisor auf. Vereinigt man alle konstanten Faktoren in eine neue Konstante C_2 , so nimmt das Verteilungsgesetz die Form an:

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} &F(\xi_i, v_1, w_1, \dots, w_{n-1}) dv_1 dw_1 \dots dw_{n-1} = \\ &= \frac{C_2}{u_1} dv_1 dw_1 \dots dw_{n-1}, \end{aligned} \right.$$

wo u_1 nach (8) in v_2, w_2, \dots, w_{n-1} ausgedrückt zu denken ist.

In bekannter Weise¹⁾ erhält man nun, indem man mit dem Index 1 ein beliebiges der Teilchen, oder auch die Hülle, bezeichnet

$$(14) \quad \overline{u_1^2} = \overline{v_1^2} = \overline{w_1^2} = \frac{E'}{3(n-1)},$$

denn die jetzt betrachtete Ergode (13) ist, wie schon erwähnt, als Ergode erster Stufe mit $n-1$ Teilchen anzusehen. Bezeichnet man den Wert der lebendigen Kraft pro Moment, wenn die innere Energie bei der gegebenen Konfiguration auf alle n Teilchen gleich verteilt würde, mit $\frac{t}{2}$, d. h. also

$$(15) \quad \frac{E'}{3n} = \frac{t}{2},$$

so ist die mittlere lebendige Kraft pro Momentoid nach (14)

$$(16) \quad \overline{u_1^2} = \frac{n}{n-1} \frac{t}{2}.$$

Verbinden wir diesen Wert mit den Definitionsgleichungen für u_1 (11) und μ_1 (12a), so finden wir als Endergebnis unserer Rechnung für die mittlere lebendige Kraft jeder Geschwindigkeitskomponente relativ zum Schwerpunkt

$$(17) \quad \frac{\overline{m_1 \dot{\xi}_1^2}}{2} = \frac{n}{n-1} \frac{M - m_1}{M} \frac{t}{2}.$$

Aus dieser Gleichung geht nun als prinzipiell wichtigstes Resultat hervor, daß die Gültigkeit des Gleichverteilungstheorems aufhört, wenn man von der Ergode erster Stufe zur Ergode vierter Stufe übergeht. Ist n eine sehr große Zahl und sind alle Einzelmassen gegenüber der Gesamtmasse zu vernachlässigen, so werden die Abweichungen von der Gleichverteilung unmerklich; aber für jede Masse, die einen merklichen Bruchteil der Gesamtmasse ausmacht, sinkt die mittlere lebendige Kraft (relativ zum Schwerpunkt) unter den Äquipartitionswert.

Überwiegt insbesondere eine einzelne Masse — etwa die Hülle — derart, daß sie groß ist gegen die Summe aller übrigen Massen, so nimmt sie an der ungeordneten Bewegung überhaupt nicht teil. Das ist — im Gegensatz zu der bisher

1) Man vgl. z. B. L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie II, § 34.

allgemein verbreiteten Auffassung — eine Folgerung, die man durchaus hätte erwarten können. Denn eine solche „große“ Masse nimmt bei dem Zusammenstoß mit einer kleinen Masse höchstens einen verschwindenden Teil von der Bewegungsenergie der letzteren auf; je kleiner nun dieser Bruchteil ist, desto mehr „günstige“ Stöße sind erforderlich, damit die Energie der großen Masse, wenn sie anfangs 0 war, zu endlichen Beträgen anwächst. Unter „günstigen“ Stößen verstehen wir dabei solche, die Energie auf die große Masse übertragen. Es gibt aber auch ungünstige Stöße, nämlich solche, die im Sinne der Gastheorie den günstigen entgegengesetzt verlaufen. Je größer aber die Zahl der erforderlichen günstigen Stöße ist, um so wahrscheinlicher wird es, daß sich die Wirkung der günstigen und ungünstigen Stöße ausgleicht, bevor der Gleichverteilungswert erreicht ist. Dann bildet sich ein wahrer stationärer Zustand aus, in dem keine Gleichverteilung besteht, und die Auffassung, daß sich in hinreichend langen Beobachtungszeiten doch noch Gleichverteilung einstellen könnte, ist fehlerhaft.¹⁾

1) In einer kürzlich erschienenen Notiz hat Hr. R. Becker gegen den Inhalt meiner früheren Arbeit Stellung genommen (Ann. d. Phys. 75. S. 556. 1924). Hr. Becker sieht die Gültigkeit des Gleichverteilungssatzes als erwiesen an; um ihn in den von mir untersuchten Grenzfällen mit der geringen dynamischen Beeinflussbarkeit der Oszillatoren bez. Rotatoren vereinen zu können, greift er ein schon von Rayleigh und Jeans benutztes Argument wieder auf, nämlich die zeitliche Dauer der Einstellung des Gleichgewichts. Hr. Becker behauptet nämlich, daß die Zeitdauer der Einstellung zwar in den von mir behandelten Fällen beliebig ausgedehnt werden kann, daß sich aber in hinreichend langen Zeiten doch wieder der Gleichverteilungswert für die Energie einstellt. — Die Ausführungen im Text beweisen, daß weder die Berufung auf die Allgemeingültigkeit des Gleichverteilungssatzes, noch auf die Langsamkeit der Einstellung des Gleichgewichts zulässig ist. Es handelt sich bei der von mir behaupteten Ungültigkeit des Gleichverteilungssatzes durchaus nicht um eine „Verkennung des Begriffs ‚thermisches Gleichgewicht‘“, wie Hr. Becker behauptet, sondern um neue Gleichgewichte, deren Stationarität auf Grund von Voraussetzungen bewiesen wird, die von den üblichen abweichen. Es heißt also jetzt wählen: zwischen Ergodenhypothese erster Stufe, Stoßzahlansatz und Gleichverteilung auf der einen Seite und Ergodenhypothese höherer Stufe, Paaransatz (man vgl. dazu den Inhalt von § 5) und Ungültigkeit des Gleichverteilungssatzes auf der anderen Seite. — Zu einer weiteren Bemerkung des Hrn. Becker vgl. man die Anmerkung auf S. 707.

Diese Überlegungen werden durch das Resultat unserer Rechnung bestätigt, denn die Aussage (17) beansprucht auf Grund der ausgesprochenen Voraussetzungen die Gültigkeit eines mathematischen Theorems, genau in dem gleichen Maße, in dem das Äquipartitionstheorem für Ergoden erster Stufe gilt. Es ist auch bemerkenswert und einleuchtend, aus welchem Grunde die Möglichkeit der ungleichen Verteilung der kinetischen Energie erst bei Berücksichtigung der Schwerpunktsintegrale zutage tritt. Erst durch das Zusammenwirken des Energieintegrals mit den Schwerpunktsintegralen kommt *dynamisch*, beim einzelnen Stoß, das Ergebnis zustande, daß große Massen von kleinen Massen nur schwer kinetische Energie aufnehmen¹⁾, und daher kann sich diese Tatsache auch erst bei Berücksichtigung der Schwerpunktsintegrale *statistisch* auswirken. — Welchen Einfluß die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer großer Massen ausübt, werden wir erst in § 6 untersuchen.

§ 3. Berücksichtigung der Schwerpunkts- und Flächenintegrale nach Maxwell.

Es soll nun noch kurz darauf eingegangen werden, wie die bisherigen Ergebnisse zu erweitern sind, wenn außer den Schwerpunktsintegralen auch noch die Flächenintegrale berücksichtigt, d. h. also das System als Ergode siebenter Stufe behandelt wird. Wie schon erwähnt, können wir uns dabei auf eine Untersuchung von Maxwell²⁾ berufen.

Um den Anteil der Bewegung abtrennen zu können, der als innere Bewegung anzusprechen ist, bezieht Maxwell die Koordinaten auf Achsen, die sich mit der Zeit verändern; und zwar wird der Ursprung im Schwerpunkt des Systems angenommen und das Achsenkreuz soll sich in jedem Augenblick mit solchen Winkelgeschwindigkeiten drehen, wie sie dem System als Ganzem zukämen, wenn es plötzlich durch innere Kräfte starr werden würde. Wird ein einzelnes Teilchen m_1 hervorgehoben, so läßt sich die Lage des beweglichen Achsensystems weiter vereinfachen, indem man die z -Achse durch das Teilchen legt und den beiden anderen Achsen auch noch

1) Man vgl. hierzu die Betrachtungen in § 7.

2) Vgl. Anm. 1, S. 634.

ausgezeichnete Lagen¹⁾ in ihrer Ebene gibt. Die Koordinaten von m_1 , bezogen auf dieses System, seien x, y, z und die Geschwindigkeitskomponenten der inneren Bewegung, d. h. relativ zu den bewegten Achsen, ξ, η, ζ .

Maxwell spricht nun selbst sein Ergebnis folgendermaßen aus²⁾: „... wir sehen, daß das Verteilungsgesetz für die Geschwindigkeiten des Teilchens m_1 ³⁾ dasselbe ist, wie es in einem festgehaltenen Gefäß sein würde, das $n - 2$ Teilchen enthält, vorausgesetzt, daß wir für u^2, v^2, w^2 die Größen $(1 - b\mu z^2)^{-1}\xi^2, (1 - a\mu z^2)^{-1}\eta^2, \zeta^2$ setzen“. Unter u, v, w und der Bewegung in einem festgehaltenen Gefäß versteht Maxwell dabei in unserer Ausdrucksweise die Geschwindigkeitskomponenten in einer Ergode erster Stufe. Der Koeffizient μ ist dieselbe Größe, die wir oben mit μ_1 bezeichnet haben (Gl. 12a), und von den Größen a und b brauchen wir für den vorliegenden Zweck nur so viel zu wissen, daß die Produkte $a\mu z^2$ und $b\mu z^2$ stets gegenüber 1 vernachlässigt werden dürfen, es sei denn, daß $m_1 z^2$ vergleichbar mit den Trägheitsmomenten des gesamten Systems (bezogen auf die beweglichen Achsen) wird.

Hierzu ist nun zunächst zu bemerken, daß Maxwell das Ergebnis seiner eigenen Rechnungen nicht exakt formuliert. Es muß nämlich an Stelle der oben wiedergegebenen Aussage heißen, daß für $m_1 u^2, m_1 v^2, m_1 w^2$ die Größen $\mu(1 - b\mu z^2)^{-1}\xi^2, \mu(1 - a\mu z^2)^{-1}\eta^2, \zeta^2$ zu setzen sind. Das ergibt sich unzweideutig aus der Maxwellschen Gleichung (101)⁴⁾, und auch nur dann ergibt sich Übereinstimmung mit unserem eigenen Resultat. Wird aber die Maxwellsche Aussage in der angegebenen Weise verbessert, so erkennen wir nunmehr in dem symmetrischen Auftreten des Faktors μ bei allen drei Koordinatenrichtungen den Einfluß der Schwerpunktsintegrale, und in den beiden Klammern den Einfluß der Flächenintegrale.

Maxwell selbst diskutiert nur den zweiten Einfluß. Wie wenig er den ersten Punkt hervorgehoben hat, geht am besten

1) Sie sollen nämlich mit den Hauptachsen der Ellipse zusammenfallen, in der das Trägheitsellipsoid von der x, y -Ebene geschnitten wird.

2) a. a. O., S. 737.

3) Bei Maxwell heißt das ausgezeichnete Teilchen m_n ; die Zahl der Teilchen ist bei Maxwell wie bei uns n .

4) a. a. O., S. 737; im letzten Gliede muß es ζ^2 statt z^2 heißen.

daraus hervor, daß Boltzmann in seinem bekannten Referat über die Maxwellsche Arbeit sich an die unrichtige Formulierung hält und daher das Maxwellsche Resultat falsch wiedergibt. Es heißt da¹⁾: „... dann sind die Mittelwerte der Größen $m_1 \xi^2$, $m_1 \xi^2/(1 - b\mu z^2)$, $m_1 \eta^2/(1 - a\mu z^2)$ für alle Atome gleich; überhaupt ist das Gesetz, nach welchem diese Größen unter die Atome verteilt sind, dasselbe, nach welchem im früheren Falle $m_1 u^2$, $m_1 v^2$, $m_1 w^2$ verteilt waren.“

Für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung entnehmen wir den Maxwellschen Rechnungen das prinzipielle Ergebnis, daß durch Berücksichtigung der Flächenintegrale weitere Abweichungen vom Gleichverteilungssatz eingeführt werden. Sie liegen im gleichen Sinne, wie die von den Schwerpunktsinvarianten herrührenden, d. h. sie werden erst merklich für Einzelmassen, die mit der Systemmasse vergleichbar sind, und drücken dann die mittlere lebendige Kraft der ungeordneten Bewegung unter den Gleichverteilungswert herab. Im Gegensatz zu den von den Schwerpunktsintegralen herrührenden Abweichungen hängen sie von der relativen Lage des betrachteten Teilchens gegen den Schwerpunkt und von der betrachteten Richtung ab.

Maxwell behandelt sämtliche Einzelmassen als Massenpunkte von drei Freiheitsgraden; der volle Einfluß der Flächenintegrale kann sich erst geltend machen, wenn man die Einzelmassen, oder doch einige von ihnen, als starre Körper von sechs Freiheitsgraden einführt. Die Vermutung dürfte gerechtfertigt sein, daß auch die ungeordnete Rotationsbewegung der einzelnen Massen unter den Normalwert sinkt, wenn ihre Trägheitsmomente mit denen des Gesamtsystems vergleichbar werden.²⁾ Erst bei einer so geführten Rechnung würde sich

1) L. Boltzmann, Wied. Ann. Beiblätter 5. S. 403 bis 417. 1881 und Phil. Mag. (5) 14. S. 299 bis 313. 1882. Abhandl. II. S. 582. Wir haben unsere Bezeichnungen eingeführt und ein offenes Versehen (Vertauschung von a und b) verbessert.

2) Es braucht wohl kaum darauf hingewiesen zu werden, daß die hier vermuteten Abweichungen nichts mit den A. § 2 untersuchten Unterschreitungen des Gleichverteilungswertes zu tun haben, die gerade bei kleinen Trägheitsmomenten dann auftreten, wenn die Stoßdauer mit der Umlauffrequenz vergleichbar wird.

der Einfluß der starren Hülle in völlig befriedigender Weise übersehen lassen. Im folgenden wollen wir wieder zur alleinigen Berücksichtigung der Schwerpunktsintegrale zurückkehren.

§ 4. Die kanonische Gesamtheit vierter Stufe.

Unter dem Einfluß von Gibbs ist in neuerer Zeit die kanonische Gesamtheit wegen ihrer rechnerischen Einfachheit vielfach vor der mikrokanonischen bevorzugt werden, obgleich erstere erst dann einen Rückschuß auf das Verhalten eines einzelnen Systems gestattet, wenn man sie als Approximation für eine mikrokanonische Gesamtheit ansieht und letztere vermöge der Ergodenhypothese einer Ergode erster Stufe zugeordnet sein läßt. In ähnlicher Weise kann man nun auch die von uns untersuchte Ergode vierter Stufe, oder genauer gesprochen: die ihr zugehörige virtuelle Gesamtheit, in eine der kanonischen ähnliche Gesamtheit einbetten, die wir als kanonische Gesamtheit vierter Stufe bezeichnen wollen, indem wir auch bei solchen Gesamtheiten die Stufe durch die Zahl der benutzten Invarianten festlegen.

Fügt man im Exponenten des klassischen Ausdrucks für die kanonische Gesamtheit die Schwerpunktsintegrale in linearer Form hinzu, so wird dadurch die mittlere Geschwindigkeit der Systeme von Null verschieden, d. h. die Gesamtheit stellt dann nicht mehr im Mittel ruhende Systeme dar; die mittlere Schwankung der Schwerpunktschwindigkeit um den Mittelwert bleibt aber davon unberührt. Will man aber gerade diese Schwankung von dem Gleichverteilungswert freimachen, so muß man die Schwerpunktsintegrale quadratisch einführen. So gelangt man zu dem im folgenden gegebenen Ansatz, der natürlich die Bedingung der Stationarität erfüllt.

Die Gesamtheit bestehe aus Systemen von je n Massenpunkten. Die Energie sei also wieder durch (2) gegeben; dazu kommen die Schwerpunktsinvarianten

$$(18) \quad I_x = M\dot{X} = \sum_n^1 m_i \dot{x}_i, \dots$$

Hier und im ganzen weiteren Verlauf der Untersuchung soll durch zwei Punkte angedeutet werden, daß zwei den geschriebenen gleiche Glieder oder Gleichungen hinzuzufügen

sind, die aus jenen entstehen, indem man die x -Koordinate durch die y - und z -Koordinate ersetzt.

Wir wollen die Gesamtheit als kanonische Gesamtheit vierter Stufe bezeichnen, wenn die Systeme nach dem Häufigkeitsgesetz

$$(19) \quad f(x, \dot{x}_1, \dot{y}_1, \dots, \dot{z}_n) = C_3 e^{-\alpha' E - \beta_x I_x - \dots - \delta_x I_x - \dots}$$

in der Phase verteilt sind. Hier sind unter $C_3, \alpha', \beta_x, \dots, \delta_x, \dots$ Konstanten zu verstehen, und das Produkt der $6n$ -Differentialiale ist auf beiden Seiten der Gleichung (19) unterdrückt.

Zur weiteren Untersuchung dieser Gesamtheit verfahren wir genau so wie oben (S. 685 ff.). Wir ersetzen zuerst $x_1, \dots, z_{n-1}, x_n, \dots$ durch $\xi_1, \dots, \xi_{n-1}, X, \dots$ und dann $\dot{\xi}_1, \dots, \dot{\xi}_{n-1}$ durch u_1, \dots, w_{n-1} ; so erhalten wir aus Gleichung (19)

$$(20) \quad f(\xi, u_1, \dots, w_{n-1}, \dot{X}, \dots) = C_4 e^{-\alpha' V - \alpha' \frac{M}{2} (\dot{X}^2 + \dots) - \beta_x I_x^2 - \dots - \delta_x I_x - \dots - \alpha' E'}$$

wo E' die Bedeutung (8) hat.

Aus dieser Umformung geht nun hervor, daß für jedes Momentoid der quadratiche Mittelwert

$$(21) \quad \overline{u_1^2} = \frac{1}{2\alpha'} = \frac{E'}{3(n-1)}$$

besteht, in Übereinstimmung mit Gleichung (14). Es muß also die hier benutzte Konstante α' mit dem früher eingeführten t durch die Beziehung

$$(22) \quad \frac{1}{\alpha'} = \frac{n}{n-1} t$$

verbunden werden, dann gilt auch die Gleichung (17) für die kanonische Gesamtheit vierter Stufe.

Andererseits erhält man für die mittlere Schwerpunktschwindigkeit und für das mittlere Quadrat der Schwankung der Schwerpunktschwindigkeit aus Gleichung (20)

$$(23) \quad \bar{\dot{X}} = - \frac{\delta_x}{\alpha' + 2\beta_x M}, \dots$$

$$(23a) \quad \frac{M}{2} \overline{(\dot{X} - \bar{\dot{X}})^2} = \frac{1}{2\alpha'} \frac{\alpha'}{\alpha' + 2\beta_x M}, \dots$$

Diese Schwankung kann demnach durch Vergrößerung von β_x, \dots beliebig heruntergedrückt und so die kanonische

Verteilung vierter Stufe noch weiter der Verteilung (3) angenähert werden.¹⁾

§ 5. Der Paaransatz.

Wir wollen nunmehr den Zusammenhang der Ergode vierter Stufe mit dem „Paaransatz“ untersuchen. Wir fragen dafür danach, welche relative Häufigkeit auf Grund des Verteilungsgesetzes (3) solchen Zuständen zukommt, in denen zwei Geschwindigkeiten ξ_1 und ξ_2 vorgeschriebene Werte haben bei beliebigen Werten der übrigen Geschwindigkeiten und gegebener Konfiguration.

Zur Beantwortung dieser Frage ersetzen wir erst in (13) u_1 durch u_{n-1} und führen in dem so gewonnenen Ausdruck

$$(24) \quad \left\{ \begin{aligned} & F(\xi_1, u_1, v_1, \dots, w_{n-2}, v_{n-1}, w_{n-1}) du_1 dv_1 \dots dw_{n-2} dv_{n-1} dw_{n-1} \\ & = \frac{C_2}{u_{n-1}} du_1 dv_1 \dots dw_{n-2} dv_{n-1} dw_{n-1} \end{aligned} \right.$$

die $3n - 6$ Integrationen nach allen Momentoiden außer u_1 und u_2 aus. Das liefert für die Verteilung der beiden letzteren bei gegebener Konfiguration nach bekannten Methoden²⁾

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} & f(\xi_1, u_1, u_2) du_1 du_2 \\ & = \frac{\Gamma\left(\frac{3n-3}{2}\right)}{\left(\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\right)^2 \Gamma\left(\frac{3n-5}{2}\right)} \frac{(E' - u_1^2 - u_2^2)^{\frac{3n-7}{2}}}{E'^{\frac{3n-5}{2}}} du_1 du_2. \end{aligned} \right.$$

Dabei ist die Konstante C_2 so bestimmt, daß sich nach Ausführung der beiden letzten Integrationen nach du_1 und du_2 der Wert 1 ergibt. Ersetzt man E' nach (15) durch $3nt/2$ und sieht man n als große Zahl an, so erhält man aus (25) die Näherungsformel

$$(26) \quad f(\xi_1, u_1, u_2) du_1 du_2 = \frac{1}{\pi t} e^{-\frac{u_1^2 + u_2^2}{t}} du_1 du_2.$$

1) Man braucht nicht notwendigerweise von dem Ansatz (19) auszugehen; man kann auch die übliche kanonische Verteilung (erster Stufe) zugrunde legen. Dafür hat man nur in (19) und (20) die Konstanten β_x, \dots und δ_x, \dots gleich Null zu setzen; aber der im Text gewählte Weg scheint dem Verfasser besser dem in dieser Arbeit verfolgten Gedanken zu entsprechen.

2) L. Boltzmann, a. a. O., § 84.

Diese Verteilungsfunktion hängt über t und E' noch von der vorgegebenen Konfiguration ab; wendet man sie aber — was wir im folgenden tun wollen — auf das Modell eines verdünnten Gases an, so kann die potentielle Energie vernachlässigt werden und (26) gilt dann unabhängig von der Konfiguration. Zugleich darf man t durch kT ersetzen, wo k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur bedeutet.

Nun führen wir zum Schluß für u_1 und u_2 nach (9) wieder ξ_1 und ξ_2 ein und erhalten so die gesuchte relative Häufigkeit

$$(27) \quad \left\{ \begin{aligned} & f(\xi_1, \xi_2) d\xi_1 d\xi_2 \\ & = A_{12} e^{-\frac{1}{kT} \left(\frac{m_1}{2} \xi_1^2 + \frac{m_2}{2} \xi_2^2 + \frac{1}{2\gamma_2} (m_1 \xi_1 + m_2 \xi_2)^2 \right)} d\xi_1 d\xi_2, \end{aligned} \right.$$

wo A_{12} eine neue Konstante ist und γ_2 die Bedeutung

$$(27a) \quad \gamma_2 = m_3 + m_4 + \dots + m_n$$

hat.

Damit haben wir den Paaransatz wiedergewonnen, wie wir ihn in der früheren Arbeit für den jetzt betrachteten Fall — damals allerdings unter Beschränkung auf lineare Bewegungen — aufgestellt haben [A. S. 651, Formel (75)], und die dort daran angeknüpften Bemerkungen erweisen sich von dem jetzigen allgemeineren Standpunkt aus als durchaus zutreffend. Man kann das Ergebnis der Untersuchung dahin zusammenfassen, daß der Paaransatz (27) zur Ergode vierter Stufe in dem gleichen Verhältnis steht wie die Maxwellsche Verteilung zur Ergode erster Stufe. Natürlich ist der Paaransatz (27) nur ein angenäherter Ausdruck der ergodischen Verteilung vierter Stufe, aber er vermag sie vollständig zu ersetzen, soweit nur binäre Stöße berücksichtigt werden und daher nur Paarhäufigkeiten bekannt zu sein brauchen. Wollte man die gleichzeitige Wechselwirkung von drei oder mehr Massenteilchen berücksichtigen, so wäre nach unseren Voraussetzungen die Ergode vierter Stufe immer noch die einzige stationäre Verteilung, aber der Paaransatz wäre nicht mehr ihr adäquater Ausdruck.

Andererseits zeigt sich, daß der viel diskutierte Stoßzahlansatz nicht im Einklang mit den Gesetzen der Ergode vierter Stufe ist; er erweist sich als an die Ergodenhypothese erster Stufe gebunden. Bei der Ergode vierter Stufe ist das Auf-

treten einer bestimmten Geschwindigkeitskomponente nicht mehr als unabhängiges Ereignis im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung anzusehen. Schon der Schwerpunktssatz bewirkt zwischen je 2 Geschwindigkeitskomponenten gleicher oder entgegengesetzter Richtung eine gewisse Wahrscheinlichkeitskoppelung, die durch den Koeffizienten $1/2\gamma_2$ gemessen wird.¹⁾

In diesen Ausführungen liegt auch die Begründung für die Tatsache, daß wir beim Gasmodell in der Formel (27) zu einem von dem Maxwell'schen prinzipiell abweichenden Geschwindigkeitsverteilungsgesetz gelangen konnten, obgleich doch die Eindeutigkeit des letzteren durch das *H*-Theorem gewährleistet scheint. Der Beweis des *H*-Theorems beruht auf dem Stoßzahlansatz, der nach dem soeben Gesagten mit der Ergode vierter Stufe unvereinbar ist.

Ebenso scheint es auf den ersten Blick verwunderlich, daß wir bei Berücksichtigung der Schwerpunktsintegrale zu Abweichungen von der Gleichverteilung gelangt sind, während Boltzmann auch unter Berücksichtigung der Schwerpunktsinvarianten beweist, daß die Maxwell'sche Verteilung relativ zur mittleren Geschwindigkeit, und damit der Gleichverteilungssatz für die innere Bewegung gilt.²⁾ Hier liegt offenbar ein Widerspruch in den Voraussetzungen der Rechnung bei Boltzmann vor: Berücksichtigung der Schwerpunktsintegrale und Stoßzahlansatz schließen einander aus. Das zeigt sich am besten in einer logischen Härte, die dem Boltzmann'schen Resultat anhaftet; obgleich nämlich für jeden einzelnen Stoß die Gültigkeit des Schwerpunktssatzes berücksichtigt ist, genügt das Gas als Ganzes nicht dem Schwerpunktssatz. Der Schwerpunkt führt Schwankungen um seine mittlere Geschwindigkeit aus, deren Energie den Gleichverteilungswert hat.³⁾

Aus diesen Gründen scheint uns die einzige logisch befriedigende Berücksichtigung der Schwerpunktsintegrale in

1) Zwischen der *z*-Komponente der Geschwindigkeit eines Teilchens und der *y*- oder *x*-Komponente der Geschwindigkeit irgendeines anderen Teilchens besteht nach (24), wie man auf dem gleichen Wege zeigen kann, keine Koppelung.

2) L. Boltzmann, Vorl. üb. Gastheorie I. S. 123 ff.

3) Diese Tatsache folgt aus den Boltzmann'schen Formeln (154) und (155).

dem — übrigens von Boltzmann selbst angegebenen — Verfahren zu bestehen, das Maxwell angewendet hat und dessen wir uns hier bedienen haben.

Wir kehren nunmehr zum Paaransatz (27) zurück, der — wie noch erwähnt werden mag — auch aus dem Verteilungsgesetz der kanonischen Gesamtheit vierter Stufe (19) gewonnen werden kann. Die Ableitung des Paaransatzes aus einer Ergodenhypothese rechtfertigt nicht nur unsere früheren Ansätze, sondern ergänzt sie auch. Zunächst wird die statistische Bedeutung, in der der Paaransatz zu verstehen ist, verschärft. In der früheren Arbeit bezeichneten wir im Anschluß an Boltzmann¹⁾ mit Ansätzen von der Form (27) die „Zahl der Paare“ von Atomen, die sich in gegebener Phase befinden. Diese Ausdrucksweise muß als nicht genügend scharf bezeichnet werden. Ansätze von der Form (27) sind vielmehr in derjenigen doppelten Bedeutung zu verstehen, die wir ihnen in der vorliegenden Arbeit beigelegt haben: entweder als relative Verweilzeit in der Zeitgesamtheit, oder als relative Häufigkeit in der zugehörigen virtuellen Gesamtheit, und zwar solcher Zustände, in denen 2 Geschwindigkeiten gegebene Werte haben bei beliebigen Werten der anderen Geschwindigkeiten und vorgeschriebener Konfiguration. Aus dieser strengeren Formulierung geht aber nun wieder folgendes hervor: Greift man in irgendeinem Zeitpunkt sehr viele Paare von Atomen aus einem System heraus, so gilt unter ihnen die durch (27) gegebene Geschwindigkeitsverteilung.²⁾ In diesem Sinne darf man also auch von der „Zahl von Paaren“, oder genauer: von der „relativen Häufigkeit von Paaren“ mit gegebener Geschwindigkeitsphase sprechen.

Dabei ist noch auf folgenden Umstand hinzuweisen. Der Paaransatz (27) wurde hier als Approximation aus der stationären ergodischen Verteilung vierter Stufe gewonnen; umgekehrt kann man aus dem Paaransatz (27) nach dem Kirchhoff-Boltzmannschen Verfahren die Stationarität der durch ihn dargestellten Zustandsverteilung beweisen, wenn man

1) L. Boltzmann, Vorles. üb. Gastheorie II. § 39, 40.

2) Dabei wird ein Paar als Teilsystem aufgefaßt und die Äquivalenz zwischen Raum- und Zeitgesamtheit benutzt. Man vgl. P. Hertz, a. a. O., S. 455, 514, 542.

sich auf die Berücksichtigung binärer Stöße beschränkt. Davon wurde in der früheren Arbeit Gebrauch gemacht; dann erscheint aber der spezielle Ansatz (27) als durchaus willkürlich und nur für das Gleichgewicht hinreichend, während er hier eine notwendige Folge der gemachten Voraussetzungen darstellt.

Damit hängt der Umstand zusammen, daß der Koppelungsfaktor, der in der früheren Arbeit unbestimmt blieb, jetzt durch (27a) festgelegt ist. Die dort ausgesprochene Vermutung, daß $(m_1 + m_2)/\gamma_3 \ll 1$ sei¹⁾, ist stets erfüllt, wenn weder m_1 noch m_2 mit der Gesamtmasse des Systems vergleichbar ist. Nachdem aber nunmehr der Zusammenhang des Koppelungsfaktors mit den Schwerpunktsintegralen erkannt ist, kann man ihn auch mit Hilfe des Paaransatzes allein bestimmen, und zwar aus der Forderung, daß die mittlere Schwankung der Schwerpunktsgeschwindigkeit verschwinden soll.

Wir wollen die Rechnung nur für den Fall durchführen, daß das Gas als Ganzes ruht und nur aus 2 Atomsorten besteht. Wir nehmen also an, es seien n_1 Teilchen m_1 und n_2 Teilchen m_2 vorhanden ($n_1 m_1 + n_2 m_2 = M$); von der Berücksichtigung der Hülle muß abgesehen werden. Dann ist je ein Paaransatz für die Indexpaare 11, 12 und 22 aufzustellen. Wir schreiben demgemäß

$$(28) \quad f_{ik} d\omega_{ik} = A_{ik} e^{-\alpha E_{ik} - \beta_{ik}^x J_{ik}^x - \dots} d\omega_{ik}, \quad \left\{ \begin{array}{l} i, k = 1, 2, \\ A_{ik} = A_{ki}, \\ \beta_{ik}^x = \beta_{ki}^x, \dots \end{array} \right.$$

mit den Bedeutungen

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} E_{ik} = \frac{m_i}{2} (\dot{x}_i^2 + \dots) + \frac{m_k}{2} (\dot{x}_k^2 + \dots), \\ I_{ik}^x = m_i^2 \dot{x}_i^2 + 2m_i m_k \dot{x}_i \dot{x}_k' + m_k^2 \dot{x}_k'^2, \dots \\ d\omega_{ik} = d\dot{x} \dots d\dot{x}_k' \dots \end{array} \right.$$

Die 12 Konstanten A_{ik} , β_{ik}^x, \dots sind nicht unabhängig voneinander. Die Verteilung der Geschwindigkeiten \dot{x}_i, \dots allein kann man durch Integration von f_{ik} nach $d\dot{x}_k' \dots$, oder durch Integration von f_{ii} nach $d\dot{x}_i' \dots$ gewinnen; die so entstehenden je 2 Verteilungsfunktionen — es sind Maxwellsche

1) Ann. d. Phys. 74. S. 653. 1924. Formel (79); α in dieser Formel ist nach A., Formel (35) gleichbedeutend mit $1/kT$, und $2\beta'/\alpha$ ist durch das hier benutzte $1/\gamma_3$ zu ersetzen [A. Formel (75)].

Verteilungen — müssen identisch sein. Das liefert die 8 Bedingungen

$$(30) \quad \left. \begin{aligned} A_{ii} &= A_{ik} \sqrt{\frac{m_i^3 \left(1 + \frac{2\beta_{ii}^x}{\alpha}\right) \dots}{m_k^3 \left(1 + \frac{2\beta_{ik}^x}{\alpha}\right) \dots}}, \\ \beta_{ii}^x &= \frac{\beta_{ik}^x}{1 + \frac{2\beta_{ik}^x}{\alpha} (m_k - m_i)}, \dots \end{aligned} \right\} i, k = 1, 2, i \neq k$$

so daß die 4 Konstanten mit dem Indexpaar 12 unabhängig bleiben.

Aus dem Ansatz (28) ergeben sich die Mittelwerte

$$(31) \quad \overline{\frac{m_i}{2} \dot{x}_i^2} = \frac{1}{2\alpha} \frac{1 + \frac{2\beta_{ik}^x}{2} m_k}{1 + \frac{2\beta_{ik}^x}{2} (m_i + m_k)}, \dots \quad i, k = 1, 2; \quad i \neq k$$

$$(32) \quad \overline{m_i m_k \dot{x}_i \dot{x}_k'} = -\frac{1}{\alpha} \frac{\frac{2\beta_{ik}^x}{\alpha} m_i m_k}{1 + \frac{2\beta_{ik}^x}{2} (m_i + m_k)}, \dots \quad i, k = 1, 2,$$

mit deren Hilfe sich nun die Schwankungsquadrate der Geschwindigkeitskomponenten des Schwerpunkts berechnen lassen. Es ist nämlich

$$(33) \quad \left\{ \begin{aligned} (\overline{M\dot{X}})^2 &= n_1 \overline{m_1^2 \dot{x}_1^2} + n_1 (n_1 - 1) \overline{m_1^2 \dot{x}_1 \dot{x}_1'} + n_2 \overline{m_2^2 \dot{x}_2^2} \\ &+ n_2 (n_2 - 1) \overline{m_2^2 \dot{x}_2 \dot{x}_2'} + 2n_1 n_2 \overline{m_1 m_2 \dot{x}_1 \dot{x}_2'}, \dots \end{aligned} \right.$$

und verlangt man, daß diese Ausdrücke verschwinden sollen, so ergibt sich daraus

$$(34) \quad \frac{2\beta_{12}^x}{\alpha} = \frac{2\beta_{12}^y}{\alpha} = \frac{2\beta_{12}^z}{\alpha} = \frac{1}{M - m_1 - m_2}.$$

Der so gefundene Wert des Koppelungsfaktors ist in Übereinstimmung mit demjenigen, der sich aus (27) und (27a) ergibt, wenn man noch

$$(35) \quad \frac{1}{\alpha} = kT$$

setzt, wie es auch durch (31) nahegelegt wird.

Mit den Werten (34), (35) erhält man aus (31)

$$(36) \quad \frac{\overline{m_i \dot{x}_i^2}}{2} = \frac{kT}{2} \frac{M - m_i}{M}, \quad \dots, \quad i = 1, 2$$

und ebenso aus (27), (27a) unter den dortigen allgemeineren Bedingungen

$$(36a) \quad \frac{\overline{m_1 \dot{\xi}_1^2}}{2} = \frac{kT}{2} \frac{M - m_1}{M},$$

wo nun der Index 1 für jeden anderen Index steht, und analoge Gleichungen für die y - und z -Komponente der Relativgeschwindigkeit gegen den Schwerpunkt abgeleitet werden können. Die Formeln (36) und (36a) sind in Übereinstimmung mit der streng gültigen Formel (17), wenn man 1 neben n vernachlässigt, wie es bereits bei Ableitung von (27) geschehen ist.

§ 6. Anwesenheit mehrerer „großer“ Massen.

Bisher haben wir den Paaransatz als Approximation für die Ergode vierter Stufe angesehen; es gibt aber auch Fälle, in denen der Paaransatz weiter führt als die Ergodenhypothese. Ein solcher Fall liegt vor, wenn mehrere „große“ Massen, die nicht miteinander in unmittelbare Wechselwirkung treten können, mit sehr vielen kleinen Massen zusammen ein System bilden. Wir betrachten also wieder ein ruhendes System aus n_1 Massenpunkten m_1 und n_2 Massenpunkten m_2 ($n_2 \gg 1$); die m_1 seien „große“ Massen in dem Sinne, daß

$$(37) \quad m_1 \gg n_2 m_2$$

sein soll. Behandelt man ein solches System als Ergode vierter Stufe, so erhält man aus (17) unter Vernachlässigung von 1 neben n_2 und $n_2 m_2$ neben m_1

$$(38) \quad \frac{\overline{m_1 \dot{\xi}_1^2}}{2} = \frac{n_1 - 1}{n_2} \cdot \frac{t}{2}, \quad \dots$$

Während also eine große Masse gar nicht an der ungeordneten Bewegung teilnimmt, würde bei Anwesenheit von zwei großen Massen jede bereits den halben Gleichverteilungswert an kinetischer Energie aufnehmen usw. Dieses merkwürdige Resultat kann man wohl noch verständlich finden, wenn die großen Massen miteinander in Wechselwirkung treten

können. Die bei der Ergode vierter Stufe zutage tretenden Abweichungen von der Gleichverteilung beruhen auf der dynamischen Tatsache, daß zwei sehr ungleiche Massen bei ihrer Wechselwirkung nur relativ geringe Energiemengen austauschen; dieser Grund fällt bei der Wechselwirkung großer Massen fort, und wenn auch zwei große Massen, die mit sehr vielen kleinen Massen zusammen in eine feste Hülle eingeschlossen sind¹⁾, nur relativ selten in direkte Wechselwirkung treten, so ist es doch denkbar, daß in sehr langen Zeiten ein anderer Gleichgewichtszustand erreicht wird, als wenn nur eine große Masse vorhanden wäre. Völlig unzulässig ist diese Folgerung aber, wenn die dynamische Beschaffenheit des Systems so ist, daß die großen Massen nicht — auch nicht in noch so langen Zeiten — miteinander in direkte Wechselwirkung treten können.²⁾ Dann muß sich jede der einzelnen Massen angenähert so mit den kleinen Massen ins Gleichgewicht setzen, als ob die anderen gar nicht vorhanden wären.

Wenn nun das Ergebnis der Rechnung dieser logischen Forderung widerspricht, so müssen in den Voraussetzungen noch widerspruchsvolle Elemente enthalten sein. In der Tat: wir haben aus der Ergodenhypothese vierter Stufe die Folgerung gezogen, daß zwischen den Geschwindigkeitskomponenten je zweier Massen eine Wahrscheinlichkeitskoppelung besteht [Formel (27)]; das Auftreten einer bestimmten Geschwindigkeitsphase bei der einen, und einer anderen Phase bei der anderen Masse sind nicht unabhängige Ereignisse im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung, wie sie es sein müßten, wenn sie in dem von uns gebrauchten Sinne dynamisch unabhängig wären. Mit anderen Worten: die Ergodenhypothese impliziert Wechselwirkungen zwischen je 2 Massen und ist also jedenfalls dort aufzugeben, wo die Existenz voneinander unabhängiger Massen dynamisch zu den Voraussetzungen des Systems gehört. Wir sind auf diesen Punkt so ausführlich eingegangen, weil wir glauben, an diesem Beispiel zeigen zu können, wie unter Umständen die *spezielle* Beschaffenheit eines dynamischen

1) Die Hülle soll also hier nicht zu den großen Massen zählen.

2) Damit ist gemeint, daß sie sich auch nicht so nahe kommen dürfen, daß die Bewegungsphase der einen von der Bewegungsphase der anderen abhängt.

Systems bei Aufstellung seiner statistischen Gesetzmäßigkeiten berücksichtigt werden muß.

Wie ist nun die Zustandsverteilung unseres Modells abzuändern, wenn die n_1 großen Massen als voneinander unabhängig angesehen werden? — Wir sind nicht in der Lage, die Ergode höherer Stufe anzugeben, die dann die notwendige und hinreichende Bedingung für Stationarität des Zustands darstellen würde und können auch nicht entscheiden, ob es eine solche Ergode gibt. Wir sind aber mit Hilfe des Paaransatzes imstande, eine stationäre Verteilung anzugeben, die der oben gestellten Forderung genügt, daß sich jede große Masse angenähert so mit den kleinen Massen ins Gleichgewicht setzt, als ob die anderen großen Massen nicht vorhanden wären. Wir brauchen dafür nur in dem Ansatz des vorigen Paragraphen (28) denjenigen Paaransatz zu unterdrücken, der sich auf 2 Massen m_1 bezieht, d. h. die Funktion $f_{11} d\omega_{11}$. Damit ist die statistische Unabhängigkeit der großen Massen voneinander wieder hergestellt, während ihr statistisches Gleichgewicht mit den kleinen Massen durch die Funktion $f_{12} d\omega_{12}$ gewährleistet ist.

Diese Abänderung äußert sich darin, daß nunmehr $\overline{m_1^2 \dot{x}_1 \dot{x}_1'}$ verschwindet, denn für die großen Massen berechnet sich die Paarhäufigkeit aus dem Maxwell'schen Gesetz, das man aus $f_{12} d\omega_{12}$ durch Integration nach $d\dot{x}_1'$ erhält.

Bestimmt man nun wieder den Kopplungsfaktor aus der Forderung, daß die Schwankungen der Schwerpunktschwindigkeit verschwinden sollen, so erhält man an Stelle von (34)

$$(39) \quad \frac{2\beta_{12}^x}{\alpha} = \frac{2\beta_{12}^y}{\alpha} = \frac{2\beta_{12}^z}{\alpha} = \frac{1}{(n_2 - 1)m_2 + n_2 m_2 \frac{(n_1 - 1)m_1}{M}}$$

Daraus ergibt sich dann die zu (36) analoge Formel

$$(40) \quad \frac{m_1 \dot{x}_i^2}{2} = \frac{kT}{2} \cdot \frac{M^* - m_i}{M^*}, \quad \dots \quad i = 1, 2,$$

wo die fiktive Masse

$$(41) \quad M^* = n_2 m_2 \left(1 + \frac{(n_1 - 1)m_1}{M} \right) + m_1$$

an die Stelle der Gesamtmasse getreten ist. Aus (40) geht hervor, daß die Massen m_2 (falls $n_2 > 1$ ist) stets den Äqui-

partitionswert der mittleren lebendigen Kraft annehmen, während die kinetische Energie jeder einzelnen der Massen m_1 unter den Normalwert heruntersinkt, wenn m_1 mit $n_2 m_2$ vergleichbar wird, und verschwindet, wenn die Bedingung (37) erfüllt ist.

§ 7. Asymptotische Invarianten.

In den meisten Fällen wird die Aufstellung von Bewegungs-invarianten, die für die betrachteten Systeme charakteristisch sind, an rechnerischen Schwierigkeiten scheitern. Häufiger wird es möglich sein, Funktionen der Koordinaten und Momente zu finden, die bei der Bewegung einen konstanten Grenzwert haben, wenn ein oder mehrere Parameter des Systems gewisse ausgezeichnete Werte annehmen; wir wollen solche Funktionen „asymptotische Invarianten“ nennen. Solche Fälle liegen z. B. vor, wenn man ein aus zwei Arten von Molekülen bestehendes, verdünntes Gas betrachtet, von denen die einen als Massensysteme, die anderen als bedingt periodische Systeme aufgefaßt werden dürfen. Erfolgen die Stöße dann unter solchen Bedingungen, daß die Stoßdauer groß ist gegen jede einzelne innere Schwingungsdauer, so kann man den Stoß als adiabatische Beeinflussung ansehen und die Phasenintegrale¹⁾ sind also dann für den genannten Grenzfall asymptotische Invarianten. Zu dieser Klasse gehören die beiden A § 1 und § 2 untersuchten Fälle.

Wir wollen an dem Beispiel der Schwerpunktsintegrale, deren Einfluß durch die vorhergehenden Untersuchungen völlig geklärt ist, zeigen, daß man unter Benutzung asymptotischer Invarianten zu Verteilungsfunktionen gelangen kann, die für den betrachteten Grenzfall zu Recht bestehen.

Wir betrachten wieder ein ruhendes Gas, das aus n_1 großen Massen m_1 und n_2 Massen m_2 besteht. Wir zeigen zunächst, daß bei dem einzelnen Stoß zwischen zwei ungleichen Atomen die Energie eines jeden Atoms asymptotische Invariante ist, wenn $\varepsilon = m_2/m_1$ eine sehr kleine Zahl ist. Addiert man nämlich die drei Ausdrücke I_{12}^2, \dots der Gleichung (29) und dividiert dann durch $2m_1$, so findet man

$$(42) \quad I_1 = \frac{m_1}{2} (\dot{x}_1^2 + \dots) + [\varepsilon],$$

1) J. M. Burgers, Ann. d. Phys. 52. S. 195. 1917.

wo das Symbol $[\varepsilon]$ einen Ausdruck von der Größenordnung ε bedeuten soll.

Betrachten wir nunmehr das ganze System, so ist also auch

$$(43) \quad I = \sum_1^{n_1} \frac{m_1}{2} (\dot{x}_i^2 + \dots) + [\varepsilon]$$

eine asymptotische Invariante.

Nach dem in dieser Arbeit verfolgten Gedankengange wäre nun das Gasmodell als Ergode zweiter Stufe zu behandeln, bei der außer der Gesamtenergie

$$(44) \quad E = \sum_1^{n_1} \frac{m_1}{2} (\dot{x}_i^2 + \dots) + \sum_k^{n_2} \frac{m_2}{2} (\dot{x}_k^2 + \dots)$$

auch der Ausdruck I als invariant behandelt wird.

Sehr viel einfacher kommt man zum Ziel, wenn man statt dessen eine kanonische Gesamtheit zweiter Stufe bildet, und das dürfte auch dem approximativen Charakter der Invariante I besser entsprechen. So gelangen wir zu dem Verteilungsgesetz

$$(45) \quad f(\dot{x}_1, \dots, \dot{x}_h, \dots) = C e^{-\alpha E - \beta I}.$$

Völlig gleichbedeutend damit ist in diesem Falle der Paaranatz, der entsteht, wenn man Gleichung (45) nur auf ein Atom m_1 und ein Atom m_2 bezieht, d. h. die Summen in Gleichung (43) und (44) unterdrückt.

Aus dem Ansatz (45) ergeben sich die Mittelwerte

$$(46) \quad \frac{m_1 \dot{x}_1^2}{2} = \frac{1}{2(\alpha + \beta)} + [\varepsilon], \dots, \quad \frac{m_2 \dot{x}_2^2}{2} = \frac{1}{2\alpha} + [\varepsilon],$$

die den Formeln (32), (34), (49), (50) der früheren Arbeit (A., S. 639, 645) völlig analog sind, und die erkennen lassen, daß die dem System durch die asymptotische Invariante auferlegte Bindung zu einer Verletzung des Gleichverteilungssatzes führt. Die mit Hilfe der Grenzinvariante gewonnene Verteilung von der Form (45) stellt ein stationäres Gleichgewicht für den betreffenden Grenzfall dar; denn die asymptotische Invariante ist notwendigerweise der Grenzfall einer allgemein gültigen Invariante, und es kann keinen Unterschied ausmachen, ob man sich die Verteilung zunächst mit der allgemein gültigen Invariante gebildet denkt und in der Verteilungsfunktion zu dem betreffenden Grenzfall übergeht, oder ob man die Ver-

teilungsfunktion von vornherein mit der Grenzinvariante gebildet denkt. In dem gegenwärtig betrachteten Fall des Gasmodells kann diese Schlußweise durch die Berufung auf die streng gültigen Ergebnisse bei der Ergode oder der kanonischen Gesamtheit vierter Stufe gestützt werden.

Bei der Verwendung von asymptotischen Invarianten bleibt allerdings der Faktor β unbestimmt und läßt sich nur so festlegen, daß man für den betrachteten Grenzfall eine physikalisch gerechtfertigte Forderung aufstellt, wie wir das A., S. 640 getan haben. Hier könnte man z. B. auf Grund der Überlegungen von S. 689

fordern, daß $\lim_{\varepsilon=0} \frac{m_1 \dot{x}_1^2}{2} = 0$ sein muß, wenn nur eine „große“

Masse vorhanden ist; daraus würde sich dann die Bestimmung

$\lim_{\varepsilon=0} \frac{\alpha}{\beta} = \infty$ ergeben. In der Tat liefert der Vergleich von

Formel (45) mit der für alle Werte von ε gültigen Formel (27)

für den angenommenen Fall $\frac{\beta}{\alpha} = \frac{m_1}{(n_s - 1) m_s}$.

Schluß. Die vorstehende Untersuchung hat als prinzipiell wichtigstes Resultat ergeben, daß dem Gleichverteilungssatz keineswegs die Allgemeingültigkeit zukommt, die ihm häufig beigelegt wird. Schon die Berücksichtigung der Schwerpunktsintegrale neben der Energie hat eine Durchbrechung des Äquipartitionstheorems zur Folge.

Damit werden aber zugleich in indirekter Weise die Resultate bestätigt, die in der früheren Arbeit für das Gleichgewicht von Oszillatoren und freien Atomen gewonnen wurden. Ein einzelner Oszillator im Felde von sehr vielen freien Atomen verhält sich bei zunehmender Festigkeit der Bindung, d. h. bei zunehmender Frequenz ν , wie ein freies Atom von zunehmender Masse. Danach ist zu erwarten, daß seine mittlere Energie mit unbegrenzt wachsendem ν stetig auf Null abnehmen wird. Dasselbe muß dann auch für viele Oszillatoren gelten, wenn sie sich in solchen Abständen voneinander befinden, daß ihre Bewegungsphasen unabhängig voneinander sind.

Die einleuchtende Tatsache, daß die zunehmende Festigkeit der Bindung eines Oszillators beim Stoß mit einem freien Atom wie eine Vergrößerung der Masse des ersteren wirkt, haben wir für eindimensionale Bewegung aus den Differentialgleichungen der

Bewegung abgeleitet [A., Gleichung (65)]. Nach derselben Methode läßt es sich für dreidimensionale Bewegung erweisen, und man kann approximativ gültige Invarianten für das gesamte System — bei beliebigen Werten von ν — aufstellen, mit deren Hilfe das System als Ergode höherer Stufe behandelt werden kann. Das Ergebnis ist in Übereinstimmung mit dem Inhalt des § 3 unserer früheren Arbeit.¹⁾ Wir sehen davon ab, diese Rechnungen wiederzugeben, weil uns die strenge Methode der Ergoden mit der approximativen Natur der zur Verfügung stehenden Invarianten unvereinbar zu sein scheint. Zudem erweist sich auch hier, wie in § 5 der vorliegenden Arbeit, der von uns früher benutzte Paaransatz als überlegen, wenn die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer, voneinander unabhängiger Oszillatoren berücksichtigt werden soll.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

§ 1. In Erweiterung des Begriffs der Quasiergoden werden Ergoden höherer Stufe eingeführt. Ein System soll dann eine Ergode f ter Stufe heißen, wenn seine Bahnkurve jedem Werte

1) G. Jaffé, Ann. d. Phys. 74. 1924. Zu den Überlegungen des § 3 bemerkt Hr. Becker in seiner schon früher erwähnten Notiz: „sie können vor allem deshalb nicht als beweisend angesehen werden, weil die in Gl. (67) dargestellte „Invariante“ periodisch von der Zeit abhängt und daher nur in diskreten Zeitpunkten den gleichen Wert besitzt, wie auch von Jaffé selbst bei ihrer Herleitung angegeben wird.“ Diese Bemerkung kann nur auf einem Mißverständnis beruhen. Ich habe bei der Ableitung von dem Umstand Gebrauch gemacht, daß Lage und Geschwindigkeit des oszillierenden Teilchens, die natürlich nicht invariant sind, in diskreten Zeitpunkten ausgezeichnete Werte besitzen, aber die so gewonnenen Relationen Gl. (62), (65), (67) gelten natürlich für alle Zeiten „nach dem Stoß“, weil sie nur Größen miteinander verknüpfen, die gar nicht von der Zeit abhängen. Übrigens kann man die Beziehungen (62), (65) und (67) auch unmittelbar durch *Elimination der Zeit* aus den Gleichungen (58), (61) und (64) gewinnen. Auch im statistischen Gesetz (74) bedeutet ϑ nicht die zeitlich variable Phase, sondern die Phasenkonstante, die den Stoß des betrachteten Paares charakterisiert. — Trotzdem beanspruchen die Ausführungen des § 3 nur approximative Gültigkeit, wie an mehreren Stellen betont wurde (a. a. O., S. 646, 654), aber nicht, weil die von mir eingeführten „Invarianten“ nicht in dem von mir behaupteten Umfange invariant wären, sondern weil sie durch eine approximative Rechnung gewonnen sind und daher auch nur einen mittleren Verlauf des Stoßvorgangs wiedergeben.

des Phasenraums beliebig nahe kommt, der mit dem Energieintegral und $f - 1$ weiteren zeitlosen Integralen der Bewegungsgleichungen vereinbar ist.

§ 2. Die Berücksichtigung der Schwerpunktsintegrale neben dem Energieintegral (Ergode vierter Stufe) führt bei einem aus Massenpunkten bestehenden System und bei beliebigen konservativen Kräften zu Abweichungen vom Gleichverteilungssatz für die mittlere lebendige Kraft relativ zum Schwerpunkt.

§ 3. Werden außerdem noch die Flächenintegrale berücksichtigt (Ergode siebenter Stufe), so ergeben sich nach Rechnungen von Maxwell weitere Abweichungen von der Gleichverteilung der kinetischen Energie.

§ 4. Die Ergode vierter Stufe des § 2 kann durch eine passend konstruierte „kanonische Verteilung vierter Stufe“ ersetzt werden.

§ 5. Die Ergode vierter Stufe führt zu dem Paaransatz in der vom Verfasser früher benutzten Form und steht demnach im Widerspruch mit dem Stoßzahlansatz.

§ 6. Besteht ein Gas aus n_1 „großen“ Massen m_1 und n_2 „kleinen“ Massen m_2 ($m_1 \gg n_2 m_2$), so versagt die Ergodenhypothese vierter Stufe, wenn die großen Massen voneinander unabhängig sind; der Paaransatz behält auch dann noch seine Gültigkeit.

§ 7. Die vom Verfasser früher benutzte Methode der Grenzinvarianten wird an der Ergode vierter Stufe verifiziert.

Leipzig, den 28. Februar 1925.

(Eingegangen 3. März 1925.)

3. Beitrag zur Kenntnis des Sauerstoff- und Schwefelspektrums; von E. Bungartz.

Die Spektren der Elemente Sauerstoff, Schwefel und Selen können bekanntlich je nach Druck und Erregungsart sehr verschieden sein. Nach den von Schuster¹⁾ besonders für den Sauerstoff geprägten Benennungen lassen sich die beobachteten Spektren einteilen in zwei Linienspektren (das Compound- und das elementare Spektrum) und in das Bandenspektrum. Nach den Untersuchungen von Runge und Paschen²⁾ ist das Compoundspektrum das Serienspektrum. Mit wenigen Ausnahmen können alle Linien der Compoundspektren der Elemente Sauerstoff, Schwefel und Selen in Serien eingeordnet werden.

Am vollständigsten bekannt ist das Sauerstoffspektrum, in dem ein Triplet- und Dublettsystem nachgewiesen sind. Beobachtet sind für jedes System eine Haupt-, eine erste und eine zweite Nebenserie. Bei Schwefel und Selen ist nur das Tripletsystem bekannt, wobei aber die Hauptserie bei Schwefel nur durch zwei, bei Selen nur durch ein Glied vertreten ist. Außerdem sind die Anfangsglieder der Nebenserien im nahen Ultrarot noch nicht beobachtet. Die Dublettnatur der *p*- und *d*-Terme des sogenannten Dublettsystems von Sauerstoff wird angezweifelt³⁾, weil das gemeinsame Auftreten von Dublett- und Tripletttermen sonst unbekannt ist und dem Sommerfeldschen⁴⁾ Wechselsatze, der sich sonst immer bewährt hat, widersprechen würde. Nach ihm wäre für diese Gruppe des periodischen Systems eine ungerade Multiplizität zu erwarten.

1) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. 27. S. 383. 1878.

2) C. Runge u. F. Paschen, Wied. Ann. 61. S. 641. 1897.

3) A. Fowler, Report on series in line spectra. S. 166. London 1922.

4) A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien. 4. Aufl. S. 595. 1924.

In der Tat konnte Landé¹⁾ aus Messungen Paschens die Sauerstofftriplets (*sp*) bei 7772 und 3947 nach ihren Zeemaneffekten als Glieder eines Quintettsystems erkennen. Außerdem ließ sich²⁾ aus Messungen Hopfields im äußersten Ultraviolett, auf die wir nachher noch zu sprechen kommen werden, die Folgerung ziehen, daß die Terme mS , mP und mD des Dublettsystems von Sauerstoff in Wirklichkeit ein Tripletssystem bilden. Dieses gemeinsame Auftreten von Triplet- und Quintettermen würde vollkommen dem erweiterten Sommerfeldschen Wechselsatze entsprechen.

Um die Frage nach der Struktur dieser Dubletts zu klären, schien es erfolgversprechend, im Spektrum des Schwefels nach dem analogen Dublettsystem zu suchen. Erfahrungsgemäß müßten dort die Linienabstände größer und daher die Gebilde der Untersuchung leichter zugänglich sein.

Im folgenden soll über eine Anzahl Versuche berichtet werden, die in dieser Richtung unternommen wurden.

Experimentelles.

Spektralapparate.

Es wurden verwendet: 1. Ein Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius, mit 568 Strichen pro mm, geteilt von Anderson. Gitter und Kamera waren auf einer 3,5 cm dicken Schieferplatte montiert, letztere lag auf einem festen Tische. Die ganze Anordnung war mit einem lichtdicht schließenden Kartongehäuse gedeckt. Auf diese Art stand das fertig justierte Gitter sehr fest und war doch leicht zu transportieren. 2. Ein Plangitter mit einem Objektiv von 75 cm Brennweite, aufgestellt nach der Methode der Autokollimation, ebenfalls auf einer Schieferplatte montiert und gedeckt wie das Konkavgitter. Die Plangitteraufstellung ergab eine Dispersion von etwa 22 Å.-E. pro mm in erster und etwa 3,5 Å.-E. pro mm in vierter Ordnung. Die meisten Aufnahmen waren mit diesem Gitter in den genannten Ordnungen gemacht. 3. Für orientierende Beobachtungen zwei kleine Spektralapparate; vom äußersten Rot bis 4000 Å.-E. diente ein Glasapparat mit Rutherfordprisma und für das Ultraviolett ein kleiner Quarz-

1) A. Landé, Zeitschr. f. Phys. 15. S. 189. 1923.

2) A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien. 4. Aufl. S. 598. 1924.

apparat, der in der Institutswerkstatt gebaut worden war. 4. Eine Anordnung für interferometrische Beobachtungen, bestehend aus einem kleinen Prismenapparat und einem Perot-Fabryetalon, bei dem Distanzen von 3, 5, 8 und 40 mm zur Verwendung kamen. Diese Anordnung diente zur genauen Bestimmung der Wellenlängen und der mit den übrigen Apparaten nicht zugänglichen Strukturen. Die Aufstellung und die Methode der Rechnung war dieselbe wie die von Meißner¹⁾ benutzte. Einzig das Objektiv, das die Interferenzen auf den Spalt abbildete, war ein anderes. Da dessen Brennweite in die Rechnung eingeht, mußte sie möglichst genau bestimmt werden, wobei im Prinzip die Abbesche²⁾ Anordnung angewandt wurde; sie besteht im folgenden. Durch das Objektiv, dessen Brennweite zu ermitteln ist, wird von einer Teilung ein scharfes Bild auf die Mattscheibe M entworfen und die Vergrößerung $v_1 = \text{Bildgröße}/\text{Gegenstandsgröße}$ bestimmt. Nach einer Verschiebung des Gegenstandes um eine genau meßbare Strecke wird von neuem fokussiert und die jetzt erzielte Vergrößerung v_2 beobachtet. Aus diesen Messungen ergibt sich dann die Brennweite

$$f = \frac{d}{\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}}.$$

Die Vergrößerungen v_1 und v_2 lassen sich, besonders wenn man photographisch vorgeht, mit großer Genauigkeit ermitteln, dagegen ist eine genau meßbare Verschiebung der Skala ohne besondere Hilfsmittel nicht möglich. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurden statt einer verschiebbaren Skala zwei feststehende Skalen verwendet, deren Abstand genau meßbar und durch vier Messingsäulen gewahrt war (Fig. 1). Zwei Messingrähmchen a und b , mit den genannten Säulen verschraubt, waren mit Quarzfäden bespannt. Diese wurden unter dem Komparator parallel ausgerichtet und mit Zaponlack befestigt. Jedes Rähmchen trug sieben solcher Fäden. Es wurden nun einmal die Fäden des Rähmchens a , dann diejenigen von b auf die Mattscheibe scharf abgebildet und die Bilder auf photographischen Platten festgehalten. Die Blende B , die in der

1) K. W. Meißner, Ann. d. Phys. 51. S. 95. 1916.

2) F. Kohlrausch, Lehrbuch d. prakt. Phys. 12. Aufl. S. 325. 1914.

Brennebene des Objectives angebracht war, gewährleistete den telezentrischen Strahlengang. Die Messung der Fadenabstände

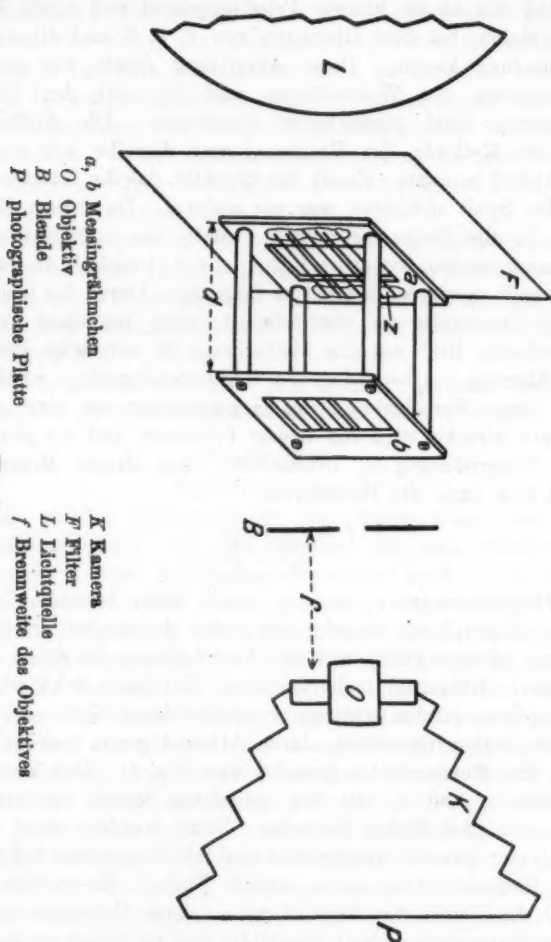


Fig. 1.

und der Entfernung der beiden Rähmchen erfolgte mit einem Zeiss'schen Komparator. Das gleiche gilt für die Bilder der Fäden auf den photographischen Platten.

Zur Beleuchtung der Quarzfäden diente das Licht einer Glühlampe, durch ein *H*-Filter von Wratten und Wainwright filtriert. Dadurch war die Brennweite für $\lambda =$ etwa 7000 Å.-E. bestimmt.

Als Platten dienten immer Eisenberger Extra Rapid (nicht orthochromatisch) oder auch die weniger empfindlichen, aber feinkörnigen Verax Reproduktionsplatten, sensibilisiert nach der Vorschrift von Meißner.¹⁾

Die von Meißner interferometrisch gemessenen Argon- und Neonlinien wurden als Normallinien gewählt.²⁾

Hinsichtlich der interferometrischen Messungen muß erwähnt werden, daß keine Präzision angestrebt wurde, daß man sich vielmehr mit einer Genauigkeit von etwa 0,005 Å.-E. begnügte. Die Korrektion für den Phasensprung, die ebenfalls aus den interferometrischen Messungen der Neon- und Argonlinien (Messungen Meißner, a. a. O.) bestimmt wurde, ist an den Resultaten angebracht, erreicht aber in keinem Falle den Betrag des möglichen Fehlers.

Erzeugung der Spektren.

Um die für die Erzeugung der Serienspektren geeignete Röhrenform ausfindig zu machen, wurden zuerst umfangreiche Versuche mit *Sauerstoff* angestellt, bei denen die Herstellung des Gases auf dem gewöhnlichen, elektrolytischen Wege erfolgte. Die ersten Versuche wurden mit einfachen Geißleröhren (mit Kapillare) ausgeführt, doch zeigte sich bald, daß hier das Auftreten der Banden im grünen und violetten Teile des Spektrums nicht zu beseitigen war, obgleich mit aller Vorsicht darauf geachtet wurde, daß störende Fettdämpfe und Feuchtigkeit vermieden waren. Besonders war auch das für die elektrolytische Erzeugung des Sauerstoffes benutzte Wasser-Schwefelsäuregemisch sorgfältig ausgekocht, um das Freiwerden von eventl. eingeschlossener atmosphärischer Luft während der Elektrolyse zu verhindern. Doch war es immerhin mit diesen Röhren möglich, die Serien in dem von Runge und Paschen mitgeteilten Umfange aufzufinden und zu verifizieren. Eine Weiterführung der Hauptserie war dagegen nicht möglich, da gerade

1) K. W. Meißner, Ann. d. Phys. 50. S. 713. 1916.

2) K. W. Meißner, Ann. d. Phys. 51. S. 95. 1916.

in diesem Spektralteil sehr starke Bandengruppen vorhanden sind, die sich durch Variation des Druckes und des Betriebsstromes wenig ändern.

Da bei Beginn dieser Versuche die Arbeit von Wood¹⁾ über die Erzeugung des Balmerspektrums des Wasserstoffs erschienen war, in der er zeigte, wie es durch geeignete Röhrenkonstruktion gelingt, die Intensität des Viellinienspektrums gegen die der Balmerlinien herabzudrücken, so wurde versucht, seine Röhrenart auch zur Erzeugung des Sauerstoffserienspektrums zu benutzen.

Das Wesentliche bei den Wood'schen Versuchen ist folgendes: 1. Die Elektroden sind möglichst weit entfernt von dem Teil der Röhre anzubringen, in dem das Spektrum beobachtet werden soll. 2. Die Röhrenwände sind möglichst gut zu reinigen, da nach Wood sowohl die Elektroden als auch die Verunreinigungen katalytisch auf die Rückbildung des atomaren Wasserstoffs wirken. 3. Es sind starke Ströme zu benutzen, da erst bei gesteigerter Stromdichte der Hauptteil der Intensität auf die Serienlinien entfällt. Eine plausible Erklärung dieser Erscheinung scheint die zu sein, daß infolge der, bei steigender Stromdichte häufiger stattfindenden Elektronenstöße, die Wahrscheinlichkeit für den Rückgang zur molekularen Struktur immer kleiner wird.

Die Erwartungen wurden im Falle des Sauerstoffspektrums nur zum Teil erfüllt. Zwar gelang es, das Serienspektrum in außerordentlicher Reinheit, ohne die geringsten Banden im sichtbaren Teil zu erzeugen, so daß die Serienlinien auf völlig schwarzem Grunde erschienen; doch war ein vollständiges Verschwinden der Banden im Ultraviolett, trotz großer Sorgfalt, nicht zu erreichen. Da aber das Dublettsystem des Sauerstoffs in diesen Röhren beobachtet werden konnte, so war die Hoffnung berechtigt, daß dieselbe Röhrenform bei Anwendung auf die Erzeugung des Schwefelspektrums so weit geeignet sein würde, als zur Erweiterung und Vervollständigung der bekannten Gesetze nötig wäre.

Zur Erzeugung des Serienspektrums des Schwefels benutzten Runge und Paschen ebenfalls Geißlerröhren. Sie

1) R. Wood, Proc. Roy. Soc. London (A) 97. Nr. 687. S. 455—479. 1920.

geben drei Verfahren an; das brauchbarste ist folgendes: Ein an die Geißlersche Röhre angesetztes Kölbchen enthielt konzentrierte Schwefelsäure, die so lange erhitzt wurde, bis sich in der Kapillare etwas Schwefelsäure kondensierte. Ließ man nun Sauerstoff durch die Röhre streichen und wartete, bis der beim Erhitzen mitentstandene Wasserdampf von der Schwefelsäure wieder absorbiert war, so erschien beim Stromdurchgang das Serienspektrum.

Die beiden anderen Methoden bestehen darin, daß man entweder Schwefel in der Röhre erhitzt und Sauerstoff zuleitet, oder daß man schweflige Säure in die Röhre bringt. Nach Runge und Paschen überwiegt in diesen Fällen das Bandenspektrum „und es scheint, daß das neue Spektrum dann nur in Gegenwart von Sauerstoff auftritt“. Bei Benutzung von Schwefelsäure tritt das Serienspektrum auch ohne überschüssigen Sauerstoff auf, doch wirkt derselbe auch hier günstig.

In der vorliegenden Arbeit schien es bei Anwendung der Woodschen Röhre vorteilhafter zu sein, eine gasförmige Verbindung des Schwefels zu verwenden. Es wurden Versuche mit Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd unternommen. Während es mit kleinen Strömen bei keinem Drucke, in Übereinstimmung mit Runge und Paschen, gelang, die Banden zu verdrängen, um die Serienlinien hervortreten zu lassen, änderte sich dies Bild bei stärkeren Strömen. Von einer Stromstärke von 0,3 Amp. an traten die Serienlinien sehr stark hervor; die Banden im roten und gelben Spektralgebiet, in dem, nach Analogie mit Sauerstoff, das „Dublettsystem“ zu erwarten war, verschwanden vollständig, dagegen waren Ströme bis zu 2 Amp. nicht günstiger für die Verdrängung kurzwelliger Banden.

Für die Versuche mit relativ schwachen Strömen (bis 0,9 Amp.) wurden Elektroden aus Nickelblech verwendet und die Röhren bis zur hellen Rotglut der Elektroden belastet. Die Röhren selbst waren aus Pyrexglas hergestellt. Dieses Glas besitzt einen sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, es ist also imstande, auf kurzen Strecken große Temperaturdifferenzen, ohne zu springen, zu ertragen. Man kann Entladungsröhren aus Pyrexglas bei genügender äußerer

Kühlung und, vorausgesetzt daß die Elektroden nicht abschmelzen, beinahe beliebig stark belasten.

Für die stärkeren Ströme erwies sich eine Kühlung der Elektroden als notwendig. Zu diesem Zwecke erhielten die Röhren die in Fig. 2 gezeichnete Form. Das zentrale Mittelrohr, von etwa 1 m Länge, ist mit zwei Seitenröhren versehen, die dem Mittelrohr parallel laufen und etwa 2 cm Abstand von ihm haben und in einem erweiterten Rohre die Elektroden tragen. Die Konstruktion der Elektroden ist ebenfalls aus

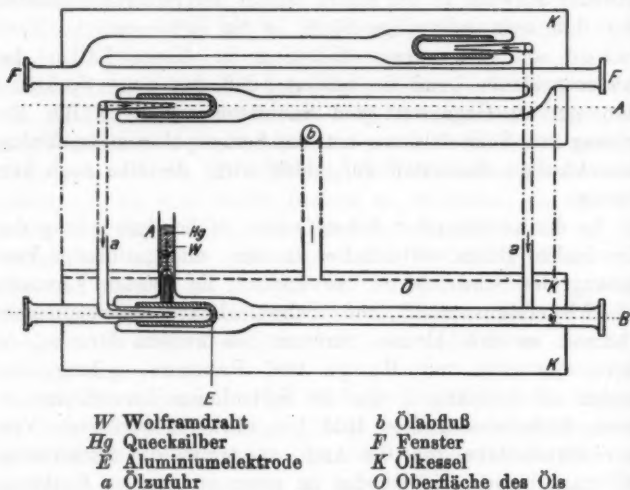


Fig. 2.

Fig. 2 zu ersehen. In den weiteren Teil der Röhre war ein engeres, auf der einen Seite geschlossenes, Rohr geblasen, auf das ein gut passender Aluminiumzylinder aufgeschoben war. Durch das seitliche Ansatzrohr A wurde in den Aluminiumzylinder ein Aluminiumstab eingeschraubt, der am anderen Ende mit einem Wolframdraht versehen war. Über den Aluminiumstab wurde ein Glasröhrchen geschoben, und in der Mitte des Wolframdrahtes verschmolz man das Glasröhrchen mit dem Ansatzrohr und dem Wolframdrahte so, daß dieser noch frei in das Ansatzrohr ragte. In dieses wurde Quecksilber gefüllt, welches die Dichtung gegen außen besorgte, denn

es war nicht möglich, 0,2 mm Wolframdraht vakuumdicht in Pyrexglas einzuschmelzen. In das Quecksilber wurden die Zuleitungsdrähte gesteckt.

Die ganze Röhre paßte in einen Blechkasten, aus dem nur die Enden des Leuchtrohres hervorragten. Die Dichtung des Blechkastens an den Durchführungsstellen des Rohres erfolgte mit Siegelack. Zur Kühlung diente Öl, das die Röhre vollständig deckte und mit Hilfe einer Zahnrادpumpe aus dem Blechkasten abgesaugt, hierauf durch eine 10 m lange Bleirohrschlange hindurchgepumpt und in die, die Elektroden tragenden Glasrohre gespritzt wurde. Die Bleirohrschlange war in einen Kessel gesetzt, in dem kaltes Wasser zirkulierte.

Für den Betrieb der Röhre diente ein 20 KW. Drehstromtransformator, den die Firma Brown, Boveri & Co., Baden, in liebenswürdiger Weise dem physikalischen Institute zur Verfügung stellte.¹⁾ Vor die Röhre war ein regulierbarer Wasserwiderstand geschaltet, in dem dauernd Leitungswasser zirkulierte. Die Spannung an der Röhre wurde mit einem Braunschen Elektrometer, der Strom mit einem Hitzdraht-ampèremeter gemessen.

Da, wie oben erwähnt, schon eine Stromstärke von 0,3 Amp. (bei 4000 Volt Röhrenspannung) genügte, um die Serienlinien bei geeignetem Gasdruck stark hervortreten zu lassen, und da die erhöhte Stromstärke nur eine Verstärkung der Linien, aber kein Zurücktreten der Banden bewirkte, wurden im Hinblick auf die Umständlichkeit des Betriebes mit Ölkühlung für die endgültigen Messungen schwächere Ströme und ungekühlte Röhren mit Nickelelektroden gebraucht. Ja, es zeigte sich, daß sich auch wesentlich kürzere Röhren verwenden lassen.

Die für die interferometrischen Messungen und die langfristigen Aufnahmen in den höheren Ordnungen des Plangitters dienende Röhre zeigt Fig. 3. Als Elektrodenmaterial diente Quecksilber, das die Spirale *S* bis zur Erweiterung ausfüllte. Die entwickelte Wärme wurde auf das ganze Volumen der Quecksilberspirale verteilt und durch das Glas dem umgebenden Wasser abgegeben; dieses verdunstete langsam und wurde ent-

1) Es sei der Firma Brown, Boveri & Co. für ihre Bereitwilligkeit und Zuvorkommenheit an dieser Stelle noch bestens gedankt.

weder alle 1 bis 2 Stunden nachgefüllt oder eine automatische Vorrichtung besorgte dies. Eine Kühlung der Kapillare durch einen mit der Röhre verblasenen Kühlmantel erwies sich als ungünstig, da sich dann sehr bald Schwefel absetzte und die Röhre bald unbrauchbar machte. Eine Vorsichtsmaßregel bei der Herstellung solcher Röhren sei hier erwähnt: man muß die ganze Quecksilberspirale bis zum Sieden des Quecksilbers erhitzen, denn sonst bleiben leicht kleine Luftbläschen oder Feuchtigkeit darin haften, die dann bei Evakuierung der Röhre

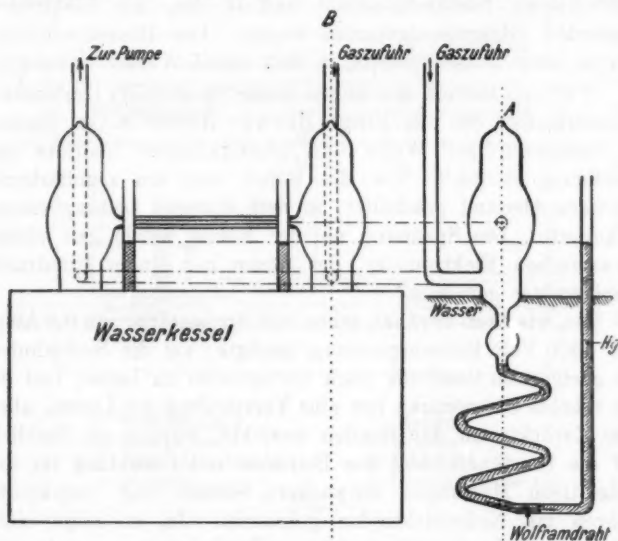


Fig. 3.

das Quecksilber vom eingeschmolzenen Wolframdraht weg-treiben; ist einmal der Kontakt Wolframdraht-Quecksilber unterbrochen, so zerstört die dann an dieser Stelle auftretende Entladung den Wolframdraht und die Röhre ist unbrauchbar.

Durch die Röhre strömte während des Betriebes dauernd Schwefeldioxyd hindurch. Dadurch erhielt man die Spektren von Sauerstoff und Schwefel. Die Quecksilberlinien traten im Spektrum mit einer in keiner Weise störenden Intensität auf,

nicht stärker als die *D*-Linien, die durch Heiwerden der Kapillare auch stets vorhanden waren.

Es sei noch einiges gesagt über die Zuleitung des Schwefeldioxyds, das sich als bedeutend günstiger als Schwefelwasserstoff erwies. Das Schwefeldioxyd wurde durch Eintropfen von konzentrierter Schwefelsäure in Natriumbisulfit erzeugt und über Chlorkalzium in ein U-Rohr (vgl. Fig. 4) geleitet. Dieses war in ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther eingetaucht, dadurch wurde das Schwefeldioxyd kondensiert und zum Gefrieren gebracht. Das U-Rohr besaß am einen Ende einen Hahn, am andern einen Schliff. War das U-Rohr mit Schwefeldioxyd gefllt, so wurde es mit dem Schliff an das

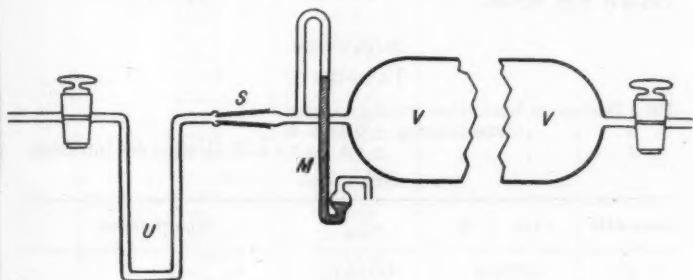


Fig. 4.

Vorratsgefäß angesetzt und beides (U-Rohr und Vorratsgefäß) evakuiert. Hierauf ließ man durch Wegnehmen der Kältemischung das SO_2 verdampfen, bis das Vorratsgefäß bis Atmosphärendruck mit Schwefeldioxyd gefllt war. Ein Quecksilbermanometer zeigte den Druck in demselben jederzeit an. Ein Vorratsgefäß von etwa 3 Liter Inhalt, gefllt mit Schwefeldioxyd bis Atmosphärendruck, genügte für 30 bis 40 Stunden Betrieb.

Weiter sei noch ein Versuch erwähnt, der mit Schwefel in Helium gemacht wurde. Ein Geilerrohr aus Pyrexglas enthielt in einem seitlichen Ansatz elementaren Schwefel und war bis etwa 5 mm Hg-Druck mit Helium gefllt. Die Röhre wurde so geheizt, daß der Dampfdruck des Schwefels genügend hoch war. Eine kondensierte Flaschenentladung regte das Spektrum an. War die Funkenstrecke, die in Serie mit der Entladungsröhre lag, kurz geschlossen oder sehr klein, so

traten nur die Banden des Schwefels auf. Bei größerer Funkenstrecke erschienen auch die Triplets des Serienspektrums, jedoch nicht die weiter unten erwähnten Linien, außerdem natürlich noch das Funkenspektrum des Schwefels. Den Anlaß zu diesen Versuchen gab die Beobachtung, daß schon geringe Spuren von Sauerstoff in Helium genügen, die Serienlinien des Sauerstoffs hervortreten zu lassen. Die deutliche Verbreiterung der Linien bei größerer Funkenstrecke ist wohl der Wirkung des Starkeffektes zuzuschreiben. Nach Runge und Paschen wirkt das Einschalten einer Leidener Flasche und Funkenstrecke auf die Serienlinien des Sauerstoffs in gleicher Weise (vgl. Runge und Paschen, a. a. O., S. 646, Zeile 6 von unten).

Ergebnisse.

Tabelle 1.

Mit 3 Dezimalen, interferometrisch gemessen.

" 2 " , Gittermessung $\pm 0,05 \text{ \AA.-E.}$ " 1 " , " " $\pm 0,5 \text{ bis } 0,1 \text{ \AA.-E. (je nach der Intensität).}$

Schwefel.

Intensität	λ Int. \AA.-E.	$\nu_{\text{vak.}}$	Bemerkungen
2	6173,58	16193,73	
2	6175,82	16187,73	
1	6535,557	15296,72	
4	6536,427	15294,68	Runge u. Paschen: 6536,33
2	6536,676	15294,08	
1	6537,981	15291,04	
6	6538,596	15289,58	Runge u. Paschen: 6538,60
3	6907,5	14473,0	
0	6974,8	14393,4	unscharf
0	6983,1	14316,3	sehr unscharf (dreifach?)
3	6992,808	14296,48	
1	6994,075	14293,88	
4	6994,573	14292,92	
1	7082,1	14116,3	
0	7092,2	14096,2	
1	7156,4	13969,6	
1	7161,52	13959,70	
0	7166,9	13949,3	dreifach
1	7242,44	13803,77	
3	7243,03	13802,58	
1	7243,72	13801,27	
6	7244,76	13799,28	
1	7423,4	13467,3	
2	7443,3	13431,2	
1	7447,5	13423,6	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Schwefel.

Intensität	λ Int. Å.-E.	$\nu_{\text{vak.}}$	Bemerkungen
1	7448,7	13421,5	
1	7450,0	13419,1	
3	7468,1	13386,7	
4	7476,2	13372,1	
4	7679,593	13017,95	
6	7686,133	13006,88	
8	7696,730	12988,97	
1	7924,0	12616,4	
1	7928,9	12608,6	
1	7930,2	12606,6	
1	7931,8	12604,0	
1	8123,1	12307,2	
1	8126,0	12302,8	
2	8131,1	12295,0	
1	8135,4	12288,6	
3	8147,8	12269,9	
0	8179,0	12223,0	
0	8183,4	12216,5	
0	8194,3	12200,2	
1	8221,9	12159,3	
6	8585,580	11647,32	
0	8617,4	11601,3	
1	8633,1	11580,2	
2	8668,147	11533,32	
2	8670,661	11529,99	
1	8680,071	11517,48	
4	8694,296	11498,65	

Sauerstoff.

2	7001,914	14277,94
4	7002,222	14277,31
6	8446,345	11836,18
8	8446,749	11835,62

In Tab. 1 sind die Meßresultate mitgeteilt. Hinsichtlich der Genauigkeit ist zu bemerken, daß der Fehler der interferometrischen Messungen auf $\pm 0,005$ Å.-E., der der Gittermessungen auf $\pm 0,05$ Å.-E. zu veranschlagen ist. Wesentlich genauer lassen sich die Schwingungsdifferenzen enger Gebilde mit dem Gitter bestimmen, da hierbei die Unsicherheit der Korrektionskurve für die Abweichung von der normalen Dispersion wegfällt.

Das Grundglied der Triplethauptserie von Schwefel, das von Meißner im Schwefeleisenbogen bei 9213 Å.-E. auf-

gefunden und gemessen wurde¹⁾, wurde ebenfalls mehrfach beobachtet. Von einer Wellenlängenmessung mit dem Gitter wurde Abstand genommen, da die Genauigkeit des Resultats höchstens der von Meißners Messung gleichkommen konnte. Auch bei den interferometrischen Aufnahmen waren die Linien deutlich zu sehen, aber eine Messung wurde durch die Überlagerung der Interferenzen des Schwefeltriplets 9213 mit denen des Sauerstofftriplets 9264 ($2p_i - 3d$) vereitelt.

Die obigen Messungen können nun dazu verwendet werden, die bisher bekannten Serien von Schwefel um je ein Glied zu bereichern. Das Triplet bei 7696 gehört der zweiten, das Triplet bei 8670 der ersten Nebenserie an.

Um den Beweis hierfür zu führen, wurden diese Linien aus den übrigen Linien der Serien berechnet. Den Rechnungen legte man den von Dunz bestimmten Term $2p_1$ zugrunde, d. h. die Grenze der langwelligen Komponenten der Triplet-nebenserien. Die Terme $2p_2$ und $2p_3$ ergeben sich dann hieraus und aus den $\Delta\nu$ -Werten der Triplets. Da wohl das Triplet bei 7696 am genauesten gemessen ist, so wurden die $\Delta\nu$ -Werte aus diesen Messungen entnommen und so die Grenzen festgelegt. Für die Berechnung diente die Ritzsche Formel in der Form:

$$\nu = 2p_i - \frac{R}{[m + s + \sigma(m, s)]^2}.$$

R wurde gemäß der Bohrschen Theorie gewählt zu: 109733,35.

Die Linien 6415, 5889 bzw. 6757, 6052 dienten zur Berechnung der Werte s, σ bzw. d, δ .

Die beiden nachfolgenden Tabellen ergeben die Resultate der Rechnungen.

Wie man aus den Tabellen 2 und 3 sieht, ist die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung nicht sehr gut, aber immerhin so, daß über die richtige Zuordnung kein Zweifel bestehen kann.

Von Interesse scheint zu sein, daß das Triplet $2p_i - 4d$ eine andere Schwingungsdifferenz besitzt, als das Triplet der

1) K. W. Meißner, Physik. Zeitschrift 13. S. 668. 1914.

Tabelle 2.

II. Nebenserie.

$$2p_1 = 20085,45; \quad 2p_2 = 20103,35; \quad 2p_3 = 20114,61.$$

$$s = -0,0583217; \quad \sigma = -1,0828 \cdot 10^{-6}.$$

m	2	3	4	5	6
$\lambda_{\text{gem.}}$	9212,80 ¹⁾	—	7696,73	6415,47 ²⁾	5889,86 ²⁾
ν	10851,50	[7284,25]	12988,97	15583,02	16973,64
$p_1 s_{\text{ms}}$	30936,95	[12801,20]	7096,48	4502,43	3111,81
$\lambda_{\text{ber.}}$	9974,12	13724,50	7695,12	6415,47	5889,86
$\lambda_{\text{gem.}}$	9228,17 ¹⁾	—	7686,13	6408,11 ²⁾	5883,52 ²⁾
ν	10833,41	[7302,15]	13006,88	15600,92	16991,92
$p_2 s_{\text{ms}}$	30936,76	[12801,20]	7096,47	4502,43	3111,43
$\lambda_{\text{ber.}}$	9991,97	13690,85	7682,53	6408,71	5883,65
$\lambda_{\text{gem.}}$	9237,71 ¹⁾	—	7679,50	6403,49 ²⁾	5879,57 ²⁾
ν	10822,23	[7313,41]	13017,95	15612,17	17003,33
$p_3 s_{\text{ms}}$	30936,84	[12801,20]	7096,66	4502,44	3111,28
$\lambda_{\text{ber.}}$	10003,23	13669,77	7675,89	6403,49	5879,75

Tabelle 3.

I. Nebenserie.

$$2p_1 = 20085,45; \quad 2p_2 = 20103,35; \quad 2p_3 = 20114,61.$$

$$d = -0,4735872; \quad \delta = 5,278109 \cdot 10^{-6}.$$

m	3	4	5	6
$\lambda_{\text{gem.}}$	—	8694,30	6757,16 ²⁾	6052,75 ²⁾
ν	[3993,48]	11498,65	14795,05	16516,86
$p_1 d_{\text{md}}$	[16091,97]	8586,80	5290,40	3568,59
$\lambda_{\text{ber.}}$	25033,99	8705,23	6757,16	6052,75
$\lambda_{\text{gem.}}$	—	8680,07	6748,82 ²⁾	6046,01 ²⁾
ν	[4011,38]	11517,48	14813,32	16535,27
$p_2 d_{\text{md}}$	[16091,97]	8585,87	5290,03	3568,08
$\lambda_{\text{ber.}}$	24922,24	8691,67	6749,02	6046,79
$\lambda_{\text{gem.}}$	—	8670,66	6743,68 ²⁾	6041,95 ²⁾
ν	[4022,64]	11529,99	14824,61	16546,38
$p_3 d_{\text{md}}$	[16091,97]	8584,62	5290,00	3568,23
$\lambda_{\text{ber.}}$	24852,47	8683,18	6743,88	6042,08

1) K. W. Meißner, Phys. Zeitschr. 13. S. 668. 1914.

2) Diese Werte entstammen den Messungen von Runge und Paschen, umgerechnet in Int. Å.-E.

II. Nebenserie. Die Abweichungen fallen weit außerhalb der Meßgenauigkeit:

II. Nebenserie	$\Delta \nu$	I. Nebenserie	$\Delta \nu$
$\nu -$		ν	
12 988,97	17,91	11 498,65	18,83
13 006,88	11,07	11 517,48	12,51
13 017,95		11 529,99	

Die interessanteste Frage ist nun die, ob in der Tab. 1 Linien enthalten sind, die den Dublettlinien von Sauerstoff entsprechen.

Ohne zunächst auf die Lage der Linien einzugehen, können wir uns über die Größe der Schwingungsdifferenz einigermaßen orientieren, wenn wir annehmen, daß die Dublettaufspaltung bei Schwefel in etwa dem gleichen Maße vergrößert sei gegenüber Sauerstoff, wie die der Triplets.

Zum Vergleiche ziehen wir die Linien 7772 Sauerstoff und 7696 Schwefel heran, aus denen sich ergibt:

	$\Delta \nu_o$	$\Delta \nu_s$	$\Delta \nu_s / \Delta \nu_o$
$2 p_2 - 2 p_1$	8,65	17,91	4,91
$2 p_3 - 2 p_2$	2,03	11,07	5,45

Nehmen wir also an, daß auch der Dublettastand sich etwa im Verhältnis 1:5 vergrößert, so erhalten wir unter Zugrundelegung des Wortes $\Delta \nu = 0,60$ für Sauerstoff die Schwingungsdifferenz von etwa 3,0 für Schwefel. In Tab. 1 sind eine Reihe von Liniengruppen enthalten, die eine Schwingungsdifferenz ungefähr dieser Größe aufweisen. Doch läßt sich aus der kleinen Anzahl nicht entscheiden, ob diese Linien dem Dublettsystem bei Sauerstoff entsprechen.

Auf einem anderen Weg jedoch ließe sich eine Entscheidung fällen, nämlich durch eine Beobachtung, die Hopfield im äußersten Ultraviolett an den Spektren von Sauerstoff¹⁾ und Schwefel²⁾ angestellt hat. Hopfield beobachtete bei Sauerstoff im äußersten Ultraviolett zwei Tripletserien, die sich darstellen ließen als:

$$\left. \begin{array}{l} oP_1 \\ oP_2 \\ oP_3 \end{array} \right\} - mS \quad (1) \quad \text{und} \quad oP_i - mD \quad (2)$$

beob. $m = 1, 2 \dots 7$, beob. $m 2, 3 \dots 6$,

1) J. J. Hopfield, *Astrophys. Journal* 59. S. 114. 1924.

2) J. J. Hopfield, *Nature* 112. S. 437. 1923.

wo die mS und mD die Terme des Dublettsystems von Runge und Paschen sind. Außerdem sind zwei Linien beobachtet, die sich als:

$$\left. \begin{matrix} oP_2 \\ oP_3 \end{matrix} \right\} - 1s \quad (3)$$

darstellen lassen¹⁾, wo $1s$ sich auf das Tripletsystem bezieht. Das Fehlen der Kombinationen $oP_1 - 1s$ wird von Hopfield ausdrücklich hervorgehoben und ist durch die Wirkung des Auswahlprinzipes für die inneren Quantenzahlen der P - und s -Terme zu deuten.²⁾

Ganz ähnliche Verhältnisse findet nun Hopfield auch bei Schwefel. Er beobachtet auch hier im äußersten Ultraviolett eine Reihe Triplets konstanter Schwingungsdifferenz ($\Delta\nu = 175$, $\Delta\nu = 398$), die er im Anschluß an die Resultate bei Sauerstoff herzustellen sucht als Kombinationen eines 3fachen P -Termes mit den bei Schwefel noch nicht bekannten Termen mS und mD des den Dublettserien von Sauerstoff entsprechenden Serien bei Schwefel. Während sich nun bei Sauerstoff der Term $oP_{1, 2, 3}$ aus den beiden obengenannten Serien gewinnen läßt, versagt bei Schwefel dieses Mittel. Da er aber auch hier ein Gebilde aus nur zwei Gliedern bestehend findet, das nach seiner Meinung den Sauerstoffkombinationen (3) entspricht, so kann er mit dem $1s$ -Werte von Meißner für das Tripletsystem die neuen Terme $oP_{1, 2, 3}$ berechnen, woraus sich dann mit den Messungen neue Terme mS und mD bilden lassen.

Nach der Zuordnung von Hopfield sind die folgenden neuen Terme im Schwefelspektrum vorhanden:

$oP_1 = 82\,982$	$1S = 28\,228$	$3D = 15\,666$
$oP_2 = 83\,156$	$2S = 13\,389$	$4D = 12\,207$
$oP_3 = 83\,554$	$2S = 7\,606$	$5D = 6\,833$

Wären nun die Linien von Hopfield bei folgenden Kombinationen

$$oP_{1, 2, 3} - mS \quad \text{und} \quad oP_{1, 2, 3} - mD$$

und wären in Tab. 1 die vermuteten Dublettlinien

$$\left. \begin{matrix} 2P_1 \\ 2P_2 \end{matrix} \right\} - mS \quad \text{bzw.} \quad - mD$$

1) J. J. Hopfield u. R. T. Birge, Nature 112. S. 790. 1923.

2) Vgl. hierzu A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 594. 1924.

enthalten, so müßten die Serien (pS) und (pD) ein getreues Abbild der Hopfieldschen Serien sein, d. h. es müßten unter den Linien der Tab. 1 Differenzen auftreten, die gleich den Werten $(mS - nS)$, $(mD - nD)$ oder $(mS - nD)$ der Hopfieldschen Terme wären.

Eine nähere Untersuchung der Gruppen zeigt, daß nur für zwei Glieder eine annähernde Übereinstimmung besteht:

Nach den oben mitgeteilten Termen von Hopfield ist $2S - 3D = 2277$ und für die Paare:

$$\begin{array}{rcl} 11\,533,32 & & 13\,802,58 \\ 11\,529,99 & \text{und} & 13\,799,28 \end{array}$$

ergibt sich die Differenz 2269,26, so daß diese Linien darzustellen wären als

$$\begin{array}{rcl} 11\,533,32 & 2p_1 - 3D & \text{bzw.} \quad 2p_1 - 2S \quad 13\,802,58 \\ 11\,529,99 & 2p_2 - 3D & \quad \quad \quad 2p_2 - 2S \quad 13\,799,28 \end{array}$$

Da die Genauigkeit bei Hopfield noch keine große ist, wäre der Unterschied von acht Einheiten noch durch Meßfehler zu erklären. Doch müßte noch nachgewiesen werden, daß die Linie 8670,66 ($\nu = 11\,529,99$) doppelt ist, da diese Linie auch zu dem Triplet $2p_1 = 4d$ gehört; interferometrisch war diese Linie nicht als Doppellinie zu erkennen.

Auf einigen lange exponierten Aufnahmen traten folgende Liniengruppen deutlich hervor:

7924,0	7443,3	7161,52
7928,9	7447,5	
7930,2	7448,7	7166,9 dreifach.
7931,8	7450,0	

Das charakteristische Aussehen dieser Gruppen, das Fig. 5 schematisch zeigt, verrät einen gesetzmäßigen Zusammenhang



Fig. 5.

der Linien. Es wurde versucht, aus den Linien 7924 und 7443 mit einer Rydbergformel weitere Glieder dieser Serie und die Grenze zu berechnen. Der Erfolg war ein überraschend guter, indem die Linie 7161,5 sich in der Tat in die Formel fügte.

Tabelle 4.

Grenze: 15 681,0.

m	4	5	6	7	8	9
$\lambda_{\text{gem.}}$	—	—	7 924,0	7 443,3	7 161,5	6 974,8
ν	8 767,1	11 263,3	12 616,4	13 431,2	13 959,8	14 333,4
mB	6 913,9	4 417,7	3 046,6	2 249,8	1 721,2	1 347,6
$\lambda_{\text{ber.}}$	11 403,2	8 876,8	7 924,0	7 443,3	7 161,6	6 980,7

Die Tab. 4 gibt die Ergebnisse der Rechnung, der die Formel zugrunde liegt:

$$\nu = 15\,681,0 - \frac{R}{(m+b)^2}, \quad b = 0,0161.$$

Wie man aus dem geringen Betrage von b entnehmen kann, sind die Terme wasserstoffähnlich und es liegt der Gedanke nahe, daß man es mit einer Bergmann- oder Überbergmannserie des Schwefelspektrums zu tun habe.

In der Tat wird diese Annahme gestützt durch die Größe des oben zu 15 681,0 errechneten Grenztermes, der mit dem nach Hopfield ermittelten Term $3D = 15\,666$ sehr nahe übereinstimmt. Zieht man in Betracht, daß in der Hopfield'schen Messung schon ein Fehler von 0,1 Å-E. eine Verschiebung des Termes um 4,5 Einheiten bewirkt und daß die oben ausgeführte Grenzberechnung nur eine angenäherte ist, so ist wohl an der Identität des neuen Grenztermes und des $3D$ -Termes von Hopfield nicht zu zweifeln. Mit anderen Worten, die in der Tab. 4 angegebene Serie ist die Bergmannserie des sogenannten Dublettsystems von Schwefel. Aus diesem Grunde sind auch die Terme oben mit mB bezeichnet.

Die parallel zu den Linien der mB -Serie laufenden dreifachen Linien sind als Kombinationen eines noch unbekannten dreifachen Termes 15 673,2; 15 671,2 und 15 668,6 mit den Termen mB aufzufassen.

Einige andere Linien lassen sich als Kombinationen der $3p_i$ -Termes mit drei noch unbekannten Termen darstellen, die mit mX , mY und mZ bezeichnet sein mögen, hierher gehören:

$$\begin{array}{llll} 1. & 6173,53 & 16\,193,73 & 3p_1 - X \\ & 6175,82 & 16\,187,73 & 3p_2 - X \end{array} \quad X = 25\,833,19$$

2.	6992,808	14 296,48	$3p_2 - Y$	$Y = 23\,942,02$
	6994,573	14 292,92	$3p_3 - Y$	
3.	6536,427	15 294,68	$3p_2 - Z$	$Z = 24\,940,19$
	6537,981	15 291,04	$3p_3 - Z$	

Zusammenfassung.

Das Serienspektrum des Schwefels wird im roten Teile vervollständigt durch zwei Triplets, die der I. und II. Nebenserie zugehören.

Es werden eine Reihe neuer Linien gemessen, meist Gebilde enger, komplizierter Struktur und die Möglichkeit ihrer Einordnung in das Seriensystem erörtert.

Diese Arbeit ist auf Anregung von Hrn. Priv.-Dozent Dr. K. W. Meißner durchgeführt worden. Ich möchte ihm hierfür, sowie insbesondere für die jederzeitige Unterstützung, die er mir bei der Durchführung dieser Untersuchungen angedeihen ließ, meinen wärmsten Dank aussprechen. Ferner sei mir gestattet, Hrn. Prof. Dr. Edgar Meyer für die lebenswürdige Überlassung der Apparate, sowie das rege Interesse, das er stets dem Fortschreiten dieser Arbeit entgegenbrachte, meinen besten Dank auszusprechen.

Diese Arbeit wurde teilweise mit Mitteln ausgeführt, die die Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich dem Institut zur Verfügung gestellt hatte.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 19. Februar 1924.)

4. *Spitzenentladung und elektrischer Wind; von Walther Deutsch.*

(Hierzu Tafel XI.)

Die Entladung einer Spitze und einer ihr gegenüber stehenden Platte ist in der letzten Zeit besonders hinsichtlich des Spektrums der ausgesandten Strahlen untersucht worden.¹⁾ Durch diese Arbeiten ist im großen und ganzen der Ionenmechanismus der Spitzenentladung, wie er insbesondere von J. Stark²⁾ vermutet wurde, bestätigt worden. In einer weiteren Arbeit³⁾ haben J. Stark und W. Friedrichs unter anderem die Verteilung der Stromdichte in der Grundfläche des Spitzenstromes durch Sondenmessung bestimmt und es wurde auch die Niederschlagsdichte untersucht, die man auf der Plattenelektrode erhielt, wenn sich durch die Wirkung des Spitzenstromes Staub auf ihr absetzt. Es hat sich dabei gezeigt, daß die Niederschlagsdichte des Staubes an der Plattenelektrode nicht etwa dort am größten war, wo auch die Stromdichte ihren maximalen Wert hat, also im Zentrum der Platte, sondern, daß im Gegenteil dort sehr wenig niedergeschlagen wurde, während in einem ringförmigen Gebiet, in dem die Stromdichte schon geringe Werte aufwies, ein starker Staubansatz erschien. Stark und Friedrichs deuten diese Erscheinung folgendermaßen: „In der Achse des Spitzenstromes hat schon von der Plattenelektrode weg eine schwache Gegenströmung von Ionen stattgefunden, welche an der Plattenelektrode durch Stoßionisierung gebildet werden und entgegengesetzte Ladung zu den von der Spitze kommenden Ionen

1) M. Weth, Ann. d. Phys. 62. S. 589. 1920; A. Schulz, a. a. O. 64. S. 367. 1921.

2) J. Stark, Verh. d. D. Phys. Ges. 6. S. 104. 1904.

3) „Untersuchungen über den Spitzenstrom“ von J. Stark und W. Friedrichs, Mitt. a. dem Phys. Inst. d. Universität Würzburg. Wissenschaftl. Veröffentlichg. a. d. Siemens-Konzern II. Bd. S. 208 ff. 1922.

haben; indem diese zunächst auf die von den Spitzenionen elektrisch geladenen Staubkörner treffen, entladen sie diese, so daß diese nicht mehr dem Antrieb des elektrischen Feldes nach der Plattenelektrode zu unterliegen.“ Diese Erklärung wird wohl kaum befriedigen können, denn sie steht — abgesehen davon, daß die Ionenenergie an der Platte viel zu gering ist, um durch Stoß neue Ionen bilden zu können — im Widerspruch mit der Messung der Stromdichte in der Grundfläche des Spitzenstromes; denn selbst, wenn entgegengesetzte Ionen in der Nähe der Platte erzeugt würden, so würde eben doch der Überschuß der einen Ionenart über die andere im Zentrum der Platte dem gemessenen Maximalwert entsprechen, und ein Staubeilchen, daß sich in der Ionenatmosphäre in der Nähe der Platte befindet, würde entsprechend dem gemessenen Wert der Stromdichte, von einer weitaus größeren Zahl der von der Spitze aus kommenden Ionen, als der von der Platte kommenden bombardiert.

In der Tat haben hierbei Stark und Friedrichs offenbar die bestimmende Wirkung des bei der Spitzenentladung auftretenden elektrischen Windes übersehen, die diese Erscheinung in einfacher Weise erklärt und daher die vorstehende Hypothese einer Rückionisierung unnötig macht.

Aus den im folgenden beschriebenen Versuchen über die Verteilung des elektrischen Windes zwischen Spitze und Platte folgt nämlich, daß der von der Spitze von allen Seiten angesogene Luftstrom hauptsächlich auf die zentralen Teile der Platte aufgeblasen und von dort radial entlang der Platte so fortgeführt wird, daß die Radialgeschwindigkeit schon in einer geringen Entfernung von der Plattenoberfläche Null wird, so daß man von einer begrenzten, radial von der Mitte nach dem Rande zu abstreichenden ebenen Luftströmung sprechen kann. Die Geschwindigkeit in den zentralen Teilen an der Platte ist sehr groß; man kann in erster Annäherung annehmen, daß sie nach dem Rande zu in quadratischem Verhältnis abnimmt. Der während der Entladung zwischen Spitze und Platte gestreute Staub wird dann vom Wind mitgenommen und erreicht nach Maßgabe der fortwährenden Einwirkung von Winddruck und Feldstärke einen bestimmten Punkt der Platte. Eine von mir aufgestellte Theorie der „Bewegung und Ladung der

Elektrizitätsträger im Zylinderkondensator¹⁾ mit geringem Innenradius, der von einem Gas gleichförmig durchströmt wird, ergibt für diesen Fall eine Niederschlagsdichte entlang der Innenfläche des äußeren Zylinders, die proportional ist mit der Größe:

$$(1) \quad e^{-\frac{2c}{Rv}x},$$

wobei R den Innenradius des umhüllenden Zylinders, c die mittlere Radialgeschwindigkeit der Staubträger, v die mittlere longitudinale Geschwindigkeit des Gases und x die Entfernung von der Einströmungsstelle bedeutet. Es ist für die vorliegende Frage von Interesse zu untersuchen, wie sich diese Verteilung der Niederschlagsdichte verändert, wenn man den Fall einer ebenen, radialen Strömung betrachtet, die, sich in einer Schichtdicke h vom Zentrum einer kreisförmigen Platte zum Rande hin ausbreitend, eine Radialgeschwindigkeit besitzt, die umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung vom Mittelpunkt ist. Wir wollen diese rein informatorische Rechnung nur unter der Annahme ausführen, daß an dem betrachteten Teil des Niederschlagsgebietes die Feldstärke an der Platte konstant sei und daß daher auch die Geschwindigkeit c der geladenen Staubpartikel in Richtung des elektrischen Feldes konstant sei. Bedeutet dann n die in 1 ccm des Luftstromes enthaltene Staubmenge im Aufpunkt r (Radialentfernung vom Mittelpunkt der Platte) und v die Radialgeschwindigkeit daselbst:

$$v = \frac{k}{r^2},$$

so ist die Abnahme dn der Konzentration hart an der Platte, wenn man vom Punkt r zum Punkt $r + dr$ übergeht:

$$(2) \quad -dn = n \frac{c}{v} dr.$$

Die in der Säule von der Höhe h und der Grundfläche 1 enthaltenen Träger hn erfahren also eine Abnahme um

$$h dn = -n \frac{c}{v} dr = -n \frac{c}{k} r^2 dr,$$

1) Ann. d. Phys. 68. S. 335. 1922.

woraus hervorgeht

$$(3) \quad n_r = n_0 e^{-\frac{c}{8kh} r^2}.$$

Hier bedeutet n_0 die Konzentration im Punkte $r = 0$.

Die „Niederschlagsdichte“, das ist die pro 1 qcm niedergeschlagene Menge ist:

$$(4) \quad \frac{dn}{dr} = n \frac{c}{r} = n_0 \frac{c}{k} r^2 e^{-\frac{c}{8kh} r^2}.$$

Trägt man sich diese Kurve auf, so erhält man Fig. 1. Im Gegensatz zur Exponentialkurve Gl. (1) zeigt sich hier, daß in den zentralen Teilen der Platte ($r = 0$) kein Niederschlag,

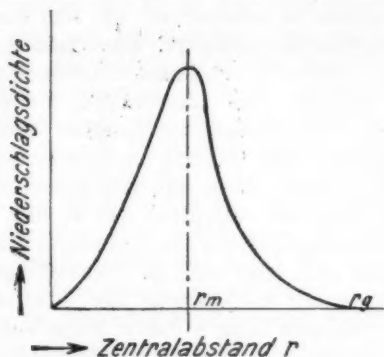


Fig. 1.

daß in Übereinstimmung mit den Abdrücken von Staubniederschlägen (Fig. 2, Taf. XI) ein Maximum der Niederschlagsdichte in einem ringförmigen Gebiet (r_m) und daß selbst bei Annahme einer konstanten Feldstärke ein *begrenzter* Staubniederschlag in einem gewissen Abstand (r_g) zu erwarten ist. In der Tat prägt sich, wie schon von Stark hervorgehoben wurde, der äußere Rand des Niederschlagsgebietes sehr prägnant aus. Diese Wirkung wird zweifellos noch dadurch begünstigt, daß — wie aus der Stromdichteverteilung hervorgeht — auch noch die Feldstärke nach außen zu rasch abnimmt.

Durch Abblasen und Klopfen der Platte können die ungeladenen, nur mechanisch nach der Platte geführten Körner in der Art, wie Stark und Friedrichs es beschrieben, entfernt werden, wodurch diese Figuren deutlich hervortreten.

Auch die Tatsache, daß die Staubteilchen selbst in dicken Schichten vermöge ihrer Eigenladung fest an der Platte haften, ist erneut nachgewiesen. Wurde jedoch der Staub mit großer Kraft *entgegen* dem elektrischen Wind in das Zentrum der Platte geschleudert, dann war die Haftung in diesem Gebiet *ganz besonders groß*. Der dort niedergeschlagene Staub war auch in Schichten von einigen Millimeter Dicke weder durch Blasen noch durch Klopfen zu entfernen (Fig. 3, Taf. XI).

Die Versuche wurden zunächst in analoger Anordnung, wie von Stark und Friedrichs beschrieben, durchgeführt, wobei verschiedene Spitzen zur Anwendung kamen. Da sich die Erscheinungen bei pulsierendem Gleichstrom, hergestellt

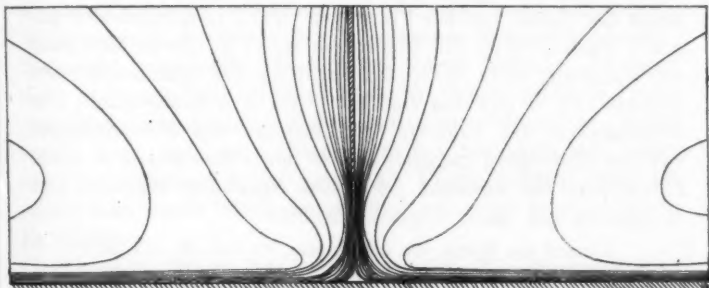


Fig. 6.

durch Hochspannungstransformator und vier Kathodenröhren in Grätzscher Schaltung, qualitativ ebenso ergaben, wie bei Verwendung einer Influenzmaschine, wurde die erste Anordnung beibehalten. Als Staub wurde feinverteilter Schwefel und später, als besonders günstig, Braunkohlenstaub verwendet. Die Figg. 2, 3, 4 und 5, Taf. XI sind direkte Photographien der mit Braunkohlenstaub behafteten Platte.

Zur Ermittlung des Geschwindigkeitsfeldes des elektrischen Windes wurde eine Sonde in Form einer langen horizontalen Glasröhre, die vorne zu einer etwa 1 mm breiten Öffnung ausgezogen war und mit Zigarettenrauch gefüllt wurde, in verschiedenen Richtungen in das Geschwindigkeitsfeld eingeführt. Durch die Saugwirkung des elektrischen Windes wird dann der Rauch aus der Glasröhre in feinem Strahl ausgesogen

und läßt die Richtung der Windgeschwindigkeit unmittelbar erkennen. Durch Zusammensetzen aller dieser Richtungen konnte das Strömungsbild Fig. 6 zeichnerisch abgeleitet werden. Eine genaue Messung der Schichtdicke h des radial abfließenden Luftstromes liegt außerhalb des Rahmens dieser Arbeit, doch war unter sonst gleichen Verhältnissen diese Schichtdicke um so größer, je größer die Entfernung der Spitze von der Platte war. Nun ergibt sich aus Gl. (4) der Radius desjenigen Kreises, in dem die Niederschlagsdichte ein Maximum wird zu

$$(5) \quad r_m = \sqrt[3]{2h \frac{k}{c}} = 2h \frac{r_m}{c},$$

er ist also um so größer, je größer h oder je größer der Abstand der Spitze von der Platte ist. Da k in demselben Sinne wie c wächst, wenn die Feldstärke entweder durch Erhöhung der Spannung oder durch Verringerung des Spitzenabstandes zunimmt, so ist für den Radius r_m (Gl. 5) h maßgebend. Die Abhängigkeit des äußeren Durchmessers des Niederschlages von der Entfernung zwischen Spitze und Platte wurde in einem Spezialfalle bei konstant gehaltener Spannung ermittelt und es ergaben sich dabei folgende Zahlen:

Abstand der Spitze von der Platte	57	42	23	15 cm
Staubradius	98	86	56	44 cm

Es ergibt sich also in der Tat eine fast lineare Abhängigkeit. Bei gleichem Spitzenabstand und Variation der Spannung dürfte gemäß Gl. (5) aus den oben angeführten Gründen der Staubradius keine wesentliche Änderung erfahren; es wurden folgende Werte gemessen:

Abstand der Spitze von der Platte in mm	primäre Transformatorspannung in Volt	Staubradius in mm
15	95	40
	100	50
	122	44
20	120	55
	130	53
	140	55
	150	75
50	122	100
	150	98
	200	180

Bei den höheren Spannungen zeigt sich eine weitere merkwürdige Erscheinung. Man erhält nämlich *mehrere* scharf abgegrenzte konzentrische Staubbringe (Figg. 4 und 5, Taf. XI). Doch war diese Erscheinung sehr abhängig von der Form der gewählten Spitze. Da bei diesen hohen Spannungen auch die Teile rund um die Spitze sichtbar sprühen, so ist anzunehmen, daß sie ebenfalls einen Spitzenstrom aussenden, dessen Grundfläche eine andere Stromdichtenverteilung aufweist, als der von der Spitze selbst ausgehende Hauptstrom; sie wird nicht im Mittelpunkt ihren Maximalwert haben, sondern in einem konzentrischen Kreise. Die resultierende Feldstärke kann also Maxima und Minima aufweisen, und es ist daher ohne weiteres zu verstehen, warum der vom elektrischen Wind mitgeführte Staub sich in mehreren Schichten absetzt. Verwendet man statt einer Spitze deren mehrere, so entsteht selbstverständlich eine der Kraftlinienverteilung entsprechende Staubfigur. Ahmt man den elektrischen Wind durch einen starken Luftstrahl nach, den man aus einer seitlichen Glasdüse schief gegen die Platte strömen läßt, so erhält man einen Staubniederschlag mit einer parabolischen Randfigur.

Es wäre noch zu bemerken, daß die Ränder dieser Figuren nicht mit der Stelle des dichtesten Staubniederschlages zusammenfallen und daß sich die Radien des Grenz- zu denen des Maximalniederschlages etwa verhalten wie 3:2.

Die Geschwindigkeit des elektrischen Windes hart an der Platte in einer Entfernung von etwa 14 cm lag bei den hier mitgeteilten Versuchen maximal etwa in der Größenordnung von 1 m/sec, was hier nur beiläufig erwähnt werden mag.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß an dem Zustandekommen der Staubfigur an der Grundfläche des Spitzenstromes der elektrische Wind wesentlich beteiligt ist, daß die Niederschlagskraft in den zentralen Teilen nur deshalb einen minimalen Niederschlag zu erzeugen vermag, weil die Komponente der Geschwindigkeit des elektrischen Windes hier überaus groß ist.

Die scharfe Ausprägung des äußeren Randes der Staubfigur wird in der radialen Abnahme der Windgeschwindigkeit im Verein mit der des elektrischen Kraftfeldes an der Grundfläche des Spitzenstromes gesehen. Es wird gezeigt, daß bei höheren Spannungen nicht nur die Spitze selbst, sondern auch die umliegenden Teile der Spitze an der Entladung wesentliche Anteile haben, was zur Ursache von Staubablagerungen in mehreren ringförmigen Schichten werden kann.

Frankfurt a. M., den 6. Januar 1925.

(Eingegangen 27. Februar 1925.)

5. *Elektrizitätsleitung, Ladungszahl, Beweglichkeit und thermische Ionisation in Flammengasen;* *von Erich Marx.*

Einleitung.

1. Megh Nad Saha¹⁾ ist es als erstem gelungen, eine rein thermisch erfolgende Anregung von Gasen zur Lichtemission und Ionisation quantitativ zu erweisen. Die zahlreichen Versuche, nachzuweisen, daß lediglich durch Temperaturanregung der Gasmoleküle höhere Quantenzustände bis zur Abtrennung eines Elektrons erreichbar sind, hatten keine eindeutigen Resultate ergeben. Zwar gelang es King²⁾, die Spektren von Metaldämpfen in einem evakuierten Graphitrohr zu erzeugen, das von außen mit Wechselströmen geheizt wurde (furnace spectra); aber gerade die Heizung mit Wechselstrom ließ das Bedenken³⁾ zu, daß die Spektren wenigstens zum Teil durch elektromotorische Kräfte erzeugt wurden.

Die Lichtemission und Ionisation in der Bunsenflamme konnte ebensowenig als rein thermischer Prozeß erwiesen werden, wie die der furnace spectren Kings. Auch andere theoretische Ansätze, welche auf der Befreiung der Elektronen durch thermische Energie beruhten, fanden den springenden Punkt, nämlich die Abhängigkeit der thermischen Energie von der durch die Ionisierungsarbeit bestimmten kinetischen Energie des Elementarprozesses, nicht. Vor allem die „Nähewirkungstheorie“ Lenards⁴⁾ ging in der quantitativen Formulierung, die ihr von Lenard gegeben wurde, von der irrigen Voraussetzung aus, daß die Ionisation durch den Zusammenstoß (Nähewirkung) der Metallatome in der Flamme mit ihresgleichen bewirkt wurde. Die Unwahrscheinlichkeit der Konsequenzen

1) Megh Nad Saha, Zeitschr. f. Phys. 6. S. 40. 21. 1921.

2) A. S. King, Astrophys. Journ. 28. S. 34. 35. 37 etc.

3) G. A. Hemsalech, Phil. Mag. 39. S. 241. 1920.

4) Ph. Lenard, Heidelb. Ak. 14. 1914.

dieser Theorie wurden vom Verfasser¹⁾ quantitativ dadurch formuliert, daß bei Gültigkeit dieser Voraussetzungen nicht gleichzeitig Ohmsches Gesetz und Arrheniussches Gesetz der Leitfähigkeitsproportionalität mit der Quadratwurzel aus der Konzentration erfüllt sein dürfte, während die bereits damals vorliegenden Experimente für die gleichzeitige Gültigkeit beider Gesetze sprachen. Durch die Experimente von Zachmann²⁾ ist die Richtigkeit dieses Einwandes vollständig erwiesen worden. Der Nachweis für die gleichzeitige Gültigkeit beider Gesetze und hiermit für die Unmöglichkeit der Elektronenbefreiung durch Zusammenstoß der Alkaliatome unter sich, ist hierdurch einwandfrei erbracht. Um mit der Erfahrung besser im Einklang zu bleiben, wurde vom Verfasser seinerzeit die Hypothese aufgestellt, daß die Elektronenbefreiung an den Alkalimetallatomen durch die Wärmestrahlung erfolge. Durch die Experimente von Elster und Geitel, welche zeigten, daß ultrarote Strahlung Elektronenauslösung an festen Alkalimetallschichten bewirke, war diese Hypothese nahe gelegt. Wenn auch die ultrarote Strahlung allein im Elementarprozeß nicht die Ablösung eines Elektrons hervorzurufen imstande war, so erschien es doch möglich, daß durch Überlagerung von Strahlung und kinetischer Energie, die zur Ablösung des Elektrons notwendige Elementarenergie erreicht würde, daß also die kinetische Energie die Hebung des Elektrons bis zur 2_2 -Bahn bewirke und daß die ultrarote Einstrahlung die Ablösungsarbeit übernimmt. Diese Theorie führte zwar zu Beziehungen, welche die Gültigkeit von Ohmschem Gesetz und Arrheniusschem Gesetz gleichzeitig enthielten, bedurfte aber der Annahme einer Oberflächenionisation zur Erklärung des vom Verfasser gefundenen Gesetzes, nach welchem die Verschiebungsgeschwindigkeit $[\bar{K}_2 = \beta K_2]$ (vgl. unten § 4) des negativen Trägers der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht des Metalles proportional ist (vgl. § 13), so daß $\bar{K}_2 \sqrt{A} = \text{const.}$ ist.

Beide Theorien, Nähewirkung und lichtelektrische erkannten nicht den wesentlichen Punkt, welcher die Frage der Ionisation

1) E. Marx, Ann. d. Phys. 50. S. 521. 1916; Handb. d. Radiol. IV. S. 731. Vgl. auch A. Becker, Grätz-Handb. S. 507.

2) E. Zachmann, Ann. d. Phys. 74. S. 461. 1924; Dissertation, Heidelberg 1923.

beherrscht, nämlich die Abhängigkeit der Ionisationskonstanten des Gases von der Zahl der im Gase quantenmäßig auftretenden Elementarprozesse. Dieser ist erst von Saha richtig erkannt worden: *Sowohl Strahlung wie Nähwirkung wirken im Temperaturgleichgewicht in der Flamme, also sowohl Lenard-scher Ansatz (allerdings mit ausschlaggebender Hinzunahme der Nähwirkung von Metall- und neutralen Atomen) wie die Strahlung.* Eine Trennung ist unmöglich, da die Höhe der Temperatur das Gleichgewicht beider festlegt, und nur die Ablösungsarbeit bestimmend für den Dissoziationsgrad wird, unabhängig davon, ob Strahlung oder Zusammenstoß das $h\nu$ für die Abtrennungsarbeit liefert.

2. Wenn nun auch die Sahasche Theorie der Temperatur-ionisation auf Grund der Thermodynamik unter Einführung der durch die Ionisierungsarbeit bestimmten Energieelemente an die Stelle der bisherigen Theorien zu treten hat, so bleibt doch für das einmal erzeugte Ion oder Elektron die Kinematik erhalten, die bestimmt wird durch Masse und Ladung, Stoßzahl und Wiedervereinigungskoeffizient, Beweglichkeit und Ladungszahl (vgl. § 4).

Vor allem die durch Lenard eingeführte Ladungszahl ist von fundamentaler Bedeutung für das Verständnis der Vorgänge in der Flamme. Wilson und Noyes, die das Verdienst haben, zuerst die Sahasche Theorie auf die Probleme der Flammenleitung angewendet zu haben, setzten die Ladungszahl bei Änderung des Salzes, der Konzentration usw. konstant und nahmen eine mittlere Beweglichkeit bei ihren Berechnungen an. Hierdurch aber wird dem tieferen Verständnis der Erscheinungen ein Riegel vorgeschoben; es wird aus folgenden überzeugend hervorgehen, daß die theoretische Beherrschung der Ladungszahl den Schlüssel für das Verstehen der sonst heterogen erscheinenden Beobachtungen liefert.

Die bisherige Theorie der Ladungszahl, einschließlich der des Verfassers, hatte wesentlich die Änderungen der Ladung der wandernden Teilchen einer Untersuchung unterzogen. Hierdurch ist eine der Hauptlücken und Fehlschläge in ihrer Verwendbarkeit bedingt, die prinzipiell ist, ganz abgesehen von der Frage der Richtigkeit der bisherigen Formeln. *Eine der wesentlichsten Grundlagen vorliegender Arbeit ist die Trennung*

der Ladungszahl in zwei Teile. Der eine enthält den Bruchteil der Zeit, während der die Träger ihre Ladung und ihre einfachste Grundform unbelastet behalten, der andere den Bruchteil der Zeit während der Anlagerungen an die Grundform, nämlich das Elektron bzw. das positiv geladene Atom stattfinden.

Gang der Untersuchung.

3. Der Gang der Untersuchung ist nun der folgende: Das I. Kap. enthält den Zusammenhang zwischen Beweglichkeit und Verschiebung in Flammengasen in der Theorie und im Experiment (§ 4—8). Der Zusammenhang der Ladungszahl mit dem Atomgewicht, der Rekombinationszahl und der Konzentration wird in dem II. Kapitel neu abgeleitet, nachdem in § 9 die bisherigen Ableitungen kritisch behandelt wurden. Wesentlich ist die Trennung der Ladungszahl in 2 Komponenten, deren eine veränderte Masse aufweist (§ 10, 11). Die neu erhaltene Beziehung (§ 12) ergibt sich diametral verschieden von der Lenardschen Beziehung; mit der aus der lichtelektrischen Theorie seiner Zeit von mir erhaltenen Formel zeigt sie nur Übereinstimmung in Hinsicht der Konzentration. Das einwandfreie experimentelle Material erscheint im Einklang mit der neu erhaltenen Beziehung sowohl das Arrheniusche Gesetz, wie die Smithell-Wilson-Dawson'sche Beziehung der Abhängigkeit der Charakteristik vom Atomgewicht, wie das Marx-Moreausche Quadratwurzelgesetz, und die Leitfähigkeitsregel des Hrn. Zachmann (§ 13). Vorausschickend ist gezeigt, daß die die Richtigkeit der früheren Messungen bestreitende Arbeit von Wilckens¹⁾ auf einem Trugschluß bei Deutung seines experimentellen Materials beruht, hervorgebracht durch so verfehlte Einschätzung des wirklich wirksamen Feldes, daß selbst die Gewinnung einer Grenze der Verschiebungsgeschwindigkeit βK_2 des negativen Trägers aus den Wilckens'schen Versuchen kaum möglich erscheint. — Die zahlenmäßige Bestimmung der Ladungszahl und ihrer zwei Komponenten erfolgt (§ 14) aus der Messung der Leitfähigkeit und der Verschiebung einerseits, der Berechnung des Dissoziationsgrades aus der Nernstschen Gleichung für die Reaktionsisotherme

¹⁾ Ernst Wilckens, Dissertation, Heidelberg 1914; gedruckt 1916 bei Berkenbusch.

andererseits. In § 15 sind die Voraussetzungen der Anwendungsmöglichkeit der Sahaschen Theorie festgelegt. Um letztere Bestimmung ausführen zu können, muß erst die Dissoziation des Dampfes in Metallatome berechnet werden, und darauf die Dissoziation der letzteren in Elektronen und Ionen (§ 18).

Die Herren Wilson und Noyes hatten die bei der Dissoziationsberechnung des Dampfes auftretende Schwierigkeit dadurch zu umgehen gesucht, daß sie den Dissoziationsgrad des Dampfes gleich 1 setzten. Diese Behelfsannahme trifft keineswegs zu. In ihrer Ausschaltung liegt die Schwierigkeit. In der Reaktionsisotherme der zwei-atomigen Dämpfe sind nämlich lediglich die chemischen Konstanten berechenbar. Die spezifischen Wärmen c_p aber sind ebenso unbekannt wie der gesuchte Dissoziationsgrad y . In der Reaktionsisotherme der einatomigen tritt als einzige Unbekannte der Dissoziationsgrad x der Metallatome auf. Man hat also für die drei Unbekannten x, y, c_p zunächst nur die zwei Gleichungen der Reaktionsthermen. Es tritt jedoch als weitere Bestimmungsgleichung die generelle Beziehung hinzu, welche im ersten Teil dieser Arbeit (§ 14) zwischen Ladungszahl und Dissoziationsgrad erhalten wird und für letzteren $x y / \sqrt{A} = \text{const.}$ ergibt, wenn A das Atomgewicht bedeutet. Man erhält so drei *simultan* geltende Gleichungen, in denen c_p so zu bestimmen ist, daß das sich ergebende y und x der beiden Reaktionsisothermen der generellen Beziehung $x y / \sqrt{A} = \text{const.}$ genügt (§ 18). Die spezifischen Wärmen c_p und ihr Gang mit dem Atomgewicht, die sich so ergeben, liegen völlig innerhalb der Grenzen, welche man nach ausgeführten Messungen an ähnlichen Dämpfen erwarten kann. Der Spielraum für die Wahl der c_p ist sehr gering und liegt innerhalb der zweiten Dezimale, weil die spezifischen Wärmen exponentiell in die Berechnung des Dissoziationsgrades eingehen. Man erhält alsdann (Kap. III, § 20) quantitativ aus dem experimentellen Material die beiden Komponenten (§ 11) der Wechselzahl β_0 und β_M , den Emissivitätskoeffizienten der Alkaliatome q , und das reziproke Produkt aus Rekombinationskonstanten und Dauer des neutralen Zustandes a/α für die negativen Träger der Alkaliflammen.

Für die Leitfähigkeit der reinen Flamme (§ 20) läßt sich zeigen, daß ein Wechsel der Ladung des Trägers nicht stattfindet. Nimmt man die aus den Messungen an Alkaliflammen

hergeleitete Konstante a/α als allgemein in der Flamme gültig an, so ergeben die Messungen der Leitfähigkeit der reinen Flamme die Möglichkeit unabhängiger Berechnung der Größe der Verschiebung der negativen Träger. Wird dies durchgeführt, so zeigt sich quantitativ die Richtigkeit der von Marx und von Moreau erhaltenen Verschiebungszahl.

Für die positiven Träger werden alsdann unter Zugrundelegung des konstanten Wertes, den da Andrade und Wilson erhalten haben (§ 22), die Ladezahlen der negativen Träger zur Berechnung der Komponenten der Ladungszahlen für freien und belasteten Zustand und die Zahl der belastenden Moleküle berechnet.

I. Die „Beweglichkeit“ und die „Verschiebung“ in Flammengasen. Allgemeines.

4. In der Flamme sind die Träger der positiven Elektrizität im allgemeinen nicht Atome mit dauernder Ladung, sondern Metallatome, die in stetem Wechsel zwischen neutralem und geladenen Zustande sich befinden. Die Metallatome verlieren fortgesetzt Elektronen und nehmen sie wieder auf. Derselbe Wechsel der Ladung erfolgt im Gebiete ohne Ladungsüberschuß dann selbstverständlich auch für die Elektronen; auch diese sind in stetem Wechsel zwischen freiem Zustande und dem durch positive Ladung des Metallatoms neutralisierten.

Ist Δ_W die Dauer des wanderungsfähigen, Δ_N die des neutralen Zustandes, so wollen wir, wie Lenard¹⁾, als „Ladungszahl“ bezeichnen

$$(1) \quad \beta = \frac{\Delta_W}{\Delta_N},$$

β bezeichnet erstens den Bruchteil der Zeit, während der ein Metallatom geladen ist, und zweitens den Bruchteil der Zahl der Atome, die gleichzeitig geladen sind.

Die Methoden der direkten Geschwindigkeitsmessung, die in der Flamme ausgeführt wurden, messen die Feldstärken, welche notwendig sind, um einen Träger gegen die Flammenströmung oder senkrecht zu ihr von der Stelle seiner Entstehung

1) Ph. Lenard, Heidelb. Ak. A. 17. S. 25 ff. 1914.

bis zur Meßelektrode zu treiben. Diese Methoden messen nur dann definierte Beweglichkeiten, wenn die wandernden Träger auf der Beobachtungsstrecke konstante Ladung und konstante Masse haben.

Wechselt die Ladung auf dem Beobachtungsweg sehr häufig, so wird dadurch die wirkliche Beweglichkeit eines Trägers um den Faktor β verändert. Wir wollen die Größe βK , die gemessen wird, als „Verschiebung“ bezeichnen. Ist β gleich 1, so ist die Verschiebung identisch mit der Beweglichkeit K ; K bezieht sich aber bei Wechsel der Masse auf eine direkt nicht existierende, nämlich eine mittlere Masse (vgl. § 10).

Kennt man die Dichte und Geschwindigkeit der Flammengase einerseits, die Molekulargröße des wandernden Trägers von konstanter Ladung und Masse andererseits, so muß sich die Beweglichkeit in Übereinstimmung mit den aus der kinetischen Gastheorie abgeleiteten Formeln ergeben. Ist dies nicht der Fall, sind jedoch Anhaltspunkte vorhanden, daß der wandernde Träger eine Grundform hat, die er zeitweilig verändert, etwa ein Elektron ist, das zeitweilig zum Ion wird, oder zeitweilig neutralisiert ist, so läßt sich unter gewissen Bedingungen aus der Beobachtung der gemessenen Verschiebung der Leitfähigkeit und dem Dissoziationsgrad auf die Größe des Trägers, seinen Ladungswechsel und seinen Massenwechsel schließen.

5. *Die Messung der Verschiebung.* Wird die Verschiebung durch elektrische Gegen- oder Querfelder gemessen, so sind diejenigen Träger, welche bei Steigerung des elektrischen Feldes den Auftrieb der Flamme zuerst überwinden, natürlich die schnellsten; ob man von ihnen annehmen kann, daß sie auf ihrem Wege zur Auffangelektrode sehr häufig kurze Zeit neutralisiert waren oder weniger häufig, aber längere Zeit, ist experimentell unterscheidbar. Im ersten Fall ist die gemessene Verschiebung von der Länge des Weges unabhängig, wenn die Feldstärke, die senkrecht zur Flammenströmung wirkt, konstant bleibt, im zweiten Falle nicht. Bei den Experimenten, die in folgendem verwertet werden, ist der erstere Fall erfüllt. Bei vertikalen Elektroden ist die Bahn bei dauernder Ladung des Trägers eine schräg nach oben gerichtete Gerade, welche die resultierende ist aus horizontaler

Feldkomponente und vertikal nach oben gerichteter Druckkomponente der Flammengase. Tritt häufige Neutralisierung ein, so wird während der Dauer derselben die horizontale Komponente unwirksam und der Weg des Teilchens ist bei zeitweiliger Neutralisierung ein treppenförmiger, bei welchem vertikale Strecken die schrägen Bahnstrecken unterbrechen. Tritt bei konstanter Ladung zeitweilige Belastung auf, so ist die zurückgelegte Strecke ebenfalls treppenförmig, die Treppe setzt sich aber dann aus schrägen Teilen zusammen, welche während der Belastung geringere Steilheit zeigen, als ohne Belastung. Da die Beweglichkeit des Flammenmoleküls der Größenordnung nach etwa $\frac{1}{4000}$ derjenigen des Elektrons ist, so wird es für die negative Verschiebung nicht sehr viel ausmachen, ob das Elektron angelagert als Träger weiterwandert, oder durch Neutralisation überhaupt ausgeschaltet ist, wenn die Zeit, während der es mit Belastung wandert, zu der Zeit hinzugerechnet wird, während der es neutralisiert ist. Die Verschiebung, welche die Messung für die im Felde 1 ankommenden negativen Träger bei der Konzentration n bestimmt, wenn sehr häufige Wechsel stattfinden, ist im allgemeinen eine Funktion der Beweglichkeit einer Masseneinheit, welche selbst nicht existiert, sondern einen Mittelwert aus der Masse des Elektrons und der des Flammenmoleküls darstellt. Wenn

v die Flammengeschwindigkeit,

d der Elektrodenabstand,

X die Feldstärke,

h die Höhe der Auffangelektrode

ist, so ist bei dauernder Ladung, wie leicht ersichtlich,

$$(2) \quad K = \frac{v d}{X h}.$$

Findet Neutralisierung auf dem Wege zwischen den Elektroden statt, so muß das Feld, um Beweglichkeiten zu ergeben, so groß sein, daß

$$(3) \quad K = \frac{d}{\Delta_w X}$$

ist, wenn Δ_w die Dauer des von keiner Neutralisierung unterbrochenen wanderungsfähigen Zustande ist. Ist das Feld kleiner, als dieser Bestimmungsgleichung entspricht, so würde die Messung in keiner Beziehung zur Beweglichkeit stehen.

Das gleiche tritt auch dann ein, wenn der Ladungswechsel nicht sehr häufig stattfindet. Durch die Formel (2) wird dann keine eindeutige, von der Änderung des Abstandes d und der entsprechenden des X unabhängige Größe K erhalten.

Ist die Dauer des negativen Zustandes und ebenso die des neutralen aber sehr schnell wechselnd, so wird durch eine solche Messung die *Verschiebung* direkt gemessen und man hat

$$(4) \quad \beta K = \frac{v d}{X h},$$

wo βK wieder unabhängig von d und X ist, bei gleichzeitiger direkt proportionaler Änderung beider. Die Häufigkeit der Ladungswechsel und die Verweilzeiten der Metallatome im Ionenzustand in der Flamme sind unbekannt. Dagegen sind für den Resonanzzustand des Alkaliatoms ($2p$) die Verweilzeiten bekannt. Die Wechsel zwischen Resonanzzustand und Grundzustand lassen sich für diesen Fall bestimmen und es ergibt sich z. B. für das Kaliumatom in der Flamme ein etwa 2890maliger Wechsel beider Zustände in der Sekunde. Die Erscheinungen in der Flamme deuten darauf hin, daß man auch für die Wechsel der Ladungen sehr große Zahlen annehmen muß. Über die Häufigkeit der Wechsel gibt aber die Ladungszahl β keine Auskunft. Nur wenn sie häufig ist, gilt obige Gleichung (4).

Kritik der vorliegenden Messungen.

6. Hier sind einige Bemerkungen über derartige Geschwindigkeitsmessungen einzuschieben. Bei der Kleinheit der linearen Felder, welche hier in Betracht kommen, stößt die direkte Messung der Feldstärke mittels Sonden auf außerordentliche Schwierigkeiten. Bei Moreau¹⁾ ist das Feld immerhin noch etwa 0,1—0,2 Volt/cm, bei Wilckens verschwinden die Felder in der Mitte zum Teil vollkommen. Die Feldmessung mittels Sonden in der Flamme ist von Wilckens noch ohne die Vorsichtsmaßnahmen angestellt, durch die Herr Zachmann 10 Jahre später eine Genauigkeit von nur etwa 15% erreichte, obwohl bei ihm etwa 10mal größere Gefälle in Betracht kommen. So wurde bei Wilckens die Korrektur für die Eigenspannung der Sonden,

1) G. Moreau, Ann. d. Ch. u. d. Phys. (7.) 30. 1903.

die zeitlich und von Ort zu Ort wechselt, für zwei zusammengehörige Punkte nicht unmittelbar hintereinander gemessen, und ähnliches mehr (vgl. Dissertation Wilckens, S. 9).

Die Messung von Moreau hat die Sondenmessung auch bei den stärkeren Feldern umgangen und die Feldstärke durch lineare Extrapolation der Stromspannungscharakteristik ermittelt, worauf näher hier nicht eingegangen werden kann. Bei den Messungen des Hall-Effektes waren die Felder mehrere Volt/cm, also ganz leicht zu bestimmen. Die Ergebnisse der Hall-Effektmessungen sind nun in völliger Übereinstimmung mit den Moreauschen Zahlen (vgl. Tab. 4 dieser Arbeit). Das spricht für letztere Zahlen. Beide aber unterscheiden sich um den Faktor 8 von denen nach der Moreauschen Methode aber mit Sondenmessung erhaltenen von Wilckens. Nun lieferte die Sondenmessung bei Wilckens Abfallkurven, deren mittlere Stücke, wie erwähnt, eine sicher angebbare Neigung nicht erkennen lassen. Die angegebene Neigung ist erst durch Auswertung der Feldbeobachtungen errechnet, die folgendermaßen geschah: Aus dem Spannungsabfall wurde für jeden Punkt im Abstand x das Feld X_x ermittelt und der reziproke Wert $1/X_x$ als Ordinate gegen den Abstand x des Meßpunktes von der Salzflamme aufgetragen. Dann liefert die eingeschlossene Fläche das Integral $\int_0^d \frac{dx}{X_x}$, wenn d die

Strecke ist, welche die Träger zurücklegen. $d / \int_0^d \frac{dx}{X_x}$ ist dann

das mittlere Feld. — Wird nun eine Feldverteilung verwendet, die in der Mitte zwischen den Elektroden bis auf Null oder nahezu Null abebbt, in der Nähe der Auffangelektrode aber größere Werte erreicht, so werden über die Elektrodenmitte die Träger, wenn überhaupt, nur durch Diffusion zur Auffangelektrode kommen können. Dann darf man das Integral erst von jenseits des Nullpunktes des Feldes in Ansatz bringen, da keine Feldwirkung an der Stelle des Feldes 0 stattfindet. Diese Verhältnisse liegen aber bei den Messungen des Herrn Wilckens vor:

Um ein Beispiel aus den Kurvenbildern des Herrn Wilckens anzuführen, greifen wir auf S. 11 der Dissertation den Poten-

tialabfall bei 0,8 Volt Klemmenspannung heraus. Wir verfolgen die Potentialmessung, von der Anode kommend, zur Kathode. Normalerweise wird das Potential immer negativer werden, je mehr man sich von der Anode entfernt. Im Gegensatz dazu findet Herr Wilckens den Potentialwert in 13 mm Abstand von der Anode deutlich positiver als den in 7 mm Abstand. Von 15 mm bis 19 mm Anodenabstand findet dann eine geringe normale Verringerung des Potentials statt. Der bei 20 mm gemessene Potentialwert ist aber wieder identisch mit dem bei 15 mm gemessenen und nimmt weiterhin relativ beträchtlich zu, wird also mit Annäherung an die Kathode mehr und mehr positiv, um erst wieder jenseits 21 mm einen normalen Abfall aufzuweisen. *Die nackte Beobachtung des Herrn Wilckens zeigt also an 2 Stellen (bei 13 mm und bei 21 mm) nicht nur Konstanz des Gradienten sondern sogar Umkehr desselben.* Noch ausgeprägter ist dieses Verhalten der Abfallkurven bei Zerstäubung von $\frac{1}{1}$ p. NaCl bei 1 Volt Klemmenspannung; dort ist in 22 mm Abstand von der Anode das Potential positiver als in 4 mm Abstand von der Anode! Qualitativ gleichartiges findet sich wohl bei fast allen Kurven der Dissertation.

Entweder man schließt aus den Beobachtungen, daß das Kraftfeld ganz unterbrochen ist, oder daß es streckenweise sich umkehrt oder daß es infolge der Größe der Beobachtungsfehler überhaupt nicht angebbar ist. In keinem Falle darf man das Feld über die Stellen herüber als wirkend ansetzen, auf denen das Feld den Wert 0 oder gar negative Werte erreicht.

Die ankommende Trägermenge wird ganz allgemein unabhängig vom angelegten „mittleren“ Felde, wenn das Feld zwischen den Elektroden soweit heruntergeht, daß es gegen das Diffusionsgefälle oder gegen die Aufwärtsbewegung der Flammenströmung völlig zu vernachlässigen ist. — Für die zur Auffangelektrode gelangenden Träger ist dann das Feld von der Salzflamme bis zur Mitte überhaupt nicht mehr maßgebend, sondern nur noch das Feld, das von der Mitte bis an die Auffangelektrode reicht, also das Feld, bis zu dem die Träger durch die Diffusion über die tote Strecke gelangen können. Erhöhend in dieser Richtung wirkt der Umstand, daß die Flammengeschwindigkeit

in der Mitte relativ sehr hoch, an den Elektroden relativ klein ist.

Weiter aber wird bei konstanter Salzzufuhr die Stromstärke in der Flamme durch das Minimum des Feldes in der Flamme bestimmt. So lange nicht die Diffusion die soeben beschriebene Rolle übernimmt, würde überhaupt kein Strom durch die Flamme fließen, wenn das Minimum des Feldes bis auf annähernd 0 herunterging.

Bleibt das Minimum des Feldes zwischen den Elektroden unverändert bei Änderung des „mittleren“ Feldes, so erscheint die Geschwindigkeit der Träger also als unabhängig vom mittleren Felde, da sich die Änderung des „mittleren Feldes“ dann wesentlich durch die Elektrodengefälle vollzieht. Der ankommende Strom ist dann unabhängig von der Größe

$\frac{v}{\beta K h} \int_0^d \frac{dx}{X_z}$, welche bei der Moreauschen Anordnung durch den Strom bei der Spannung 0 bestimmt wird und den Wert βK_z für das Feld liefert.

Wilckens zeigt nun in der Tat, daß bei seiner Anordnung gerade soviel Elektronen *gegen* die aufsteigenden Flammengase ankamen, als *in* Richtung der aufsteigenden Gase, hat aber nicht erkannt, daß dies die Folge des in der Mitte unterbrochenen Feldes ist, und daß der Anodenfall alles aufsaugt, was durch Diffusion in seinen Bereich kommt, und er das wirksame Feld zu niedrig ansetzt, wenn er das Integral über das Gebiet diesseits und jenseits des Gefälles 0 erstreckt. Es erscheint leicht möglich, daß sich aus seinen Versuchen nicht einmal seine „Grenzwerte“ der Geschwindigkeiten von 9000 und 12000 cm/Sekunde folgern lassen, auf welche er aus dem „mittleren Felde“ schließt. Andererseits ist es aber auch möglich, daß dort, wo die Feldstärke in der Mitte der Flamme hinreichend groß blieb, um gegen die Diffusion in Betracht zu kommen, von Wilckens wirklich Verschiebungen βK_z gemessen wurden. Bei dem von ihm verwendeten Mekerbrenner werden sie wohl wesentlich höher gewesen sein, als bei Moreau und den Hall-Effektmessungen, da bei letzteren ebenso wie bei Zachmanns Leitfähigkeitsmessungen mit gekühlten Elektroden die Flamme wesentlich

abgekühlt war. Die Verschiebung nimmt sehr schnell zu mit steigender Temperatur.¹⁾ Wird aber die Verschiebung so groß, daß die Vertikalgeschwindigkeit der Flammengase zu vernachlässigen ist gegen die erstere, so nimmt auch gleichzeitig die Diffusion sehr stark zu und die negativen Träger kommen zur Auffangelektrode, wenn zwischen den Elektroden streckenweise das Feld verschwindet. Selbst bei Feldern, bei welchen bei geringerer Verschiebung die Methode des Querfeldes noch verwendbar bleiben würde.

Da wir unten zeigen können, daß bereits bei $1300 \frac{\text{cm/sek}}{\text{Volt/cm}}$ für die reine Flamme $\beta = 1$ ist, also kein Ladungswechsel stattfindet, so ist wahrscheinlich bereits für Verschiebungen von 5000—6000 die Vertikalbewegung gegen die Diffusionsgeschwindigkeit klein; dann verliert die Methode ihren Sinn.

Die Übereinstimmung der Messung Moreaus mit dem Halleffekt bei kälteren Flammen, und die quantitative Übereinstimmung der Absolutwerte mit Zachmanns Messungen bei ebenfalls kälteren Flammen sprechen durchaus für die geringeren Werte der Verschiebung in letzteren. (Vgl. § 21.) *Die Messungen Moreaus und des Verfassers für die Verschiebung der negativen Träger sind deshalb durch die des Hrn. Wilckens keineswegs widerlegt. Wohl aber scheint es zweifelhaft, ob die Zahlen des Hrn. Wilckens überhaupt eine Bedeutung haben.*

7. Daß andererseits bei der Messung der *positiven* Verschiebung von Moreau das mittlere Feld zu niedrig angenommen wurde, da der Anstieg des Feldes an der Empfangselektrode nicht hinreichend berücksichtigt scheint, so daß

$d \int_0^{\beta} \frac{dx}{X_x}$ tatsächlich höher ist als der von Moreau eingesetzte

Wert des mittleren Feldes, ist sehr wahrscheinlich, zumal die hohen Absolutbeträge, die Moreau erhielt, dem Verständnis Schwierigkeiten bereiten würden, die kaum zu erwarten sind. Für die positiven Träger ist diese Korrektur aus dem Grunde mehr ins Gewicht fallend, als für die negativen, weil für die Verschiebung letzterer, infolge der Stärke der Diffusion auf

1) G. Moreau, Ann. d. Phys. u. d. Ch. 18. 1909.

sehr kurzen Strecken, die Größe des Gefälles selbst nicht von dem Einfluß ist wie bei positiven mit geringerem Diffusionsgefälle, und vor allem, weil an der Empfangselektrode für die positiven Träger das starke Kathodengefälle, für die negativen Träger aber das schwächere Anodengefälle liegt, während an der Ausgangselektrode (am Fenster) die Salzdifusion das Gefälle aufhebt. Für den Fall negativer Empfangselektrode fehlt auch die unerläßliche Prüfung auf Feldlinearität, die Moreau für die negativen Träger ausgeführt hat, wie in § 8 gezeigt ist.

Gemessene Verschiebung und Beweglichkeit.

8. Die Elektronen, welche einen sehr häufigen Wechsel auf ihrer Bahnstrecke erleiden, werden also bei Querfeldern einen Zickzackweg ausführen, der sich aus vertikalen und horizontalen Strecken zusammensetzt. Die so erhaltene Verschiebung $\beta K = vd/Xh$ steht in direkter Beziehung zur Beweglichkeit K , welche man bei dauernder Ladung der Träger erhält, wenn die Wechsel so häufig erfolgen, daß Gleichung (4) erfüllt bleibt, bei Änderung der Parameter der Gleichung. Es muß also, selbst auf sehr kleine Änderungen des Elektrodenabstandes d , eine schräge Zickzacklinie, keine schräge Gerade kommen.

Daß in der Tat die Messungen Moreaus dieser Bedingung der Unabhängigkeit von d genügten, möge folgende Tabelle aus Moreaus Arbeit zeigen, erhalten bei Zerstäubung einer Lösung von $1/64$ n.K.

Tabelle 1.

Einfluß des Abstandes auf die gemessene Verschiebung.

βK_2	1100	1180	1120
$d(\text{cm})$	2,3	2,2	1,3

und bei einer Lösung von $1/64$ n- NaNO_3 .

Tabelle 2.

βK_2	800	790
$d(\text{cm})$	2,2	1,4

Die gleiche Unabhängigkeit zeigen die Messungen des Halleffektes bei Änderung des Abstandes der Hall-Elektroden. Die von Moreau veröffentlichten Tabellen zeigen aber keine derartigen Kontrollmessungen für die positive Verschiebung.

Wichtig ist, daß die Verschiebung, welche unter dieser Voraussetzung durch derartige Experimente mit Vertikalelektroden erhalten wird (vorausgesetzt, daß die Messung an sich einwandfrei ist), diejenige ist, welche in der Stromgleichung

$$(5) \quad i = \beta K_2 q n e X = \bar{K}_2 q n e X$$

auftritt, wo qn die § 10 definierte Bedeutung hat.

II. Berechnung der Ladungszahl.

Die früheren Berechnungen.

Lenard hat aus der Hypothese der Elektronenbefreiung durch Nähwirkung von Metallatom zu Metallatom die Beziehung abgeleitet

$$(6) \quad \beta_L = \varphi \sqrt{\frac{c_m q_m}{\alpha}},$$

wo β_L der Bruchteil der gleichzeitig positiv geladenen Atome ist, α die Rekombinationskonstante, φ eine chemische Konstante, welche die Zahl der aktiven Metallatome bestimmt, c_m die sekundliche Zahl der Zusammenstöße eines Metallatoms mit seinesgleichen pro Zahl der Metallatome im Kubikzentimeter und q_m die Emissivitätskonstante bezeichnet. Letztere ist die Zahl, die angibt, wieviel Elektronen bei einem Zusammenstoß im Mittel in Freiheit gesetzt werden. Diese Formel enthält keine Abhängigkeit des β von der Konzentration n der Alkaliatome und ist zweifellos *unrichtig*, unter anderem weil die Hypothese der Trägerbildung durch alleinige Nähwirkung zwischen den Metallatomen in der Flamme nicht zutrifft. Da die Emissivitätskonstante q_m wohl sicher dem Atomgewicht proportional angenommen werden kann, würde die Formel ergeben

$$(7) \quad \beta \sim \sqrt{A}.$$

Die Versuche von Zachmann haben die Unrichtigkeit der Konsequenzen der Nähwirkungstheorie von Metall zu Metall experimentell ergeben. (Vgl. oben unter 2.) Zachmann nimmt zur Erklärung der Experimente einen andern Mechanismus für die Elektronenbefreiung in der Flamme an, nämlich die Nähwirkung zwischen Metallatom und Flammenmolekül an Stelle der Metallatome allein. Ist dann n die Zahl der Flammenmoleküle pro Kubikzentimeter und bedeuten die In-

dices g , die an Stelle der obigen Indices n getreten sind, daß die obigen Definitionen für den Zusammenstoß eines Metallatoms mit einem Flammenmolekül gelten sollen, so wird nach Zachmann

$$(8) \quad \beta_z = \sqrt{\frac{c_g q_g \varphi N}{\alpha n}}.$$

In dieser Beziehung ist die Abhängigkeit des n von der Konzentration diejenige, die von mir früher erhalten wurde¹⁾, wohl zweifellos richtig. Daß die Abhängigkeit des β von der Konstanten g , die ich auch früher für zutreffend hielt, richtig ist, erscheint mir, wie aus dem folgenden hervorgehen wird, außerordentlich unwahrscheinlich.

Wahrscheinlich ist vielmehr, daß für die Abhängigkeit von g die diametral entgegengesetzte Beziehung gilt, wie sie Herr Lenard und Herr Zachmann in der letzten Veröffentlichung als richtig annehmen. Auf den Grund, weshalb die Zachmannsche Ableitung zu direkter Proportionalität mit g führt, kommen wir weiter unten, § 13 zu sprechen.

Allgemein ist aber, wie bereits oben, darauf hinzuweisen, daß sicher nicht die Zahl der Begegnungen an sich, sondern die Zahl der mit den zur Elektronenbefreiung hinreichenden $h\nu$ versehenen Elementarprozesse die Elektronenemission bedingt. Unabhängig davon, ob die Energiequanten aus Stößen erster oder zweiter Art oder aus der Strahlung stammen. Die Formel für die Ladungszahl, zu der die lichtelektrische Theorie unter bestimmten Annahmen führte, setzte sich aus zwei Komponenten zusammen, von denen die erste durch Volumenionisation selbst, die zweite durch die von den OberflächenElektronen ausgehende Volumenionisation bedingt war

$$(9) \quad \beta = \sqrt{\frac{g}{n\alpha} \left\{ a \frac{v}{p} + K_K \frac{K_1 p}{d q} \right\}}.$$

Hier bedeutet n die Konzentration der Salzatome, v die Flammengeschwindigkeit, h die Elektrodenhöhe, X_K den Kathodenfall, K_1 die positive Beweglichkeit, p die Konzentration im Polarisationsgebiete der Kathode, d den Elektrodenabstand, $q_1 \alpha$ haben die analoge Bedeutung wie oben.

1) E. Marx, Handb. d. Radiol IV. S. 712.

Die Gründe, welche zu der Hinzunahme des zweiten Gliedes führten¹⁾, interessieren nicht mehr, da durch die folgende Neuberechnung (§ 10) die Aufstellung der Formel überholt ist.

Die Komponenten der Ladungszahl und ihr Einfluß auf die positive und negative Verschiebung.

10. Die Bezeichnung Träger wird in folgendem für jede wanderungsfähige Einheit benutzt. Ist der negative Träger frei, so ist er das Elektron. Ist der positive frei, so ist er das Metallatom. Es sei

n die Zahl der Metallatome,

qn die mittlere Anzahl der vorübergehend dissoziierten Metallatome; q ist der Dissoziationsgrad, wenn keine Ladungswechsel stattfinden. q bezeichnen auch wir als „Emissivitätskoeffizienten“ der Alkaliatome.

$\beta q n$ die mittlere Anzahl gleichzeitig vorhandener negativer Ladungen/cm³. βq ist also der Dissoziationsgrad bei vorhandener Ladungszahl β .

β ist ein echter Bruch, der zusammengesetzt ist aus dem Bruchteil β_0 der vorübergehend auftretenden Ladungen qn , welcher aus freien Elektronen besteht und dem Bruchteil β_M derjenigen Elektronen, welcher an Flammenmoleküle angelagert ist.

β ist also der Bruchteil der Zeit, während der ein bestimmter Träger entweder frei oder angelagert ist, und gleichzeitig ist β der Bruchteil der Zahl der Atome, die gleichzeitig geladen sind. Dann ist

$$(10) \quad \beta = \beta_0 + \beta_M.$$

Der Koeffizient der Verschiebung β setzt sich also aus dem Koeffizienten der Beweglichkeit des freien Elektrons K_0 und dem des angelagerten K_M zusammen. Der genauere Ausdruck der Verschiebung ist dann in dem durch negative Träger getragenen Strom

$$(11) \quad \beta K_s = \beta_0 K_0 + \beta_M K_M.$$

1) E. Marx, Handb. IV. I. Aufl. S. 734; Ann. d. Phys. 50. S. 521. 1916 und 65. S. 657. 1921.

Einfluß der Komponenten der Ladungszahl β auf die Atomabhängigkeit derselben für positive und negative Träger.

11. Handelt es sich um sehr schwere positive Träger von verschiedenem Gewicht, aber annähernd gleichem Radius, oder ist während der wanderungsfähigen Periode der positive Träger im wesentlichen belastet bis zu gleichem Radius, so wird die Beweglichkeit des Trägers nach den Formeln, aus denen sie sich berechnet, unabhängig von seiner Masse. In diesem Falle wird die Verschiebung für die positiven Träger der Alkalisalze die gleiche Atomabhängigkeit aufweisen, wie für die negativen, weil dann alle positiven Träger sich verhalten als hätten sie gleiche Masse, aber verschiedene Ladungsdauer. — Ist aber die Belastung der positiven Träger von der Dauer des wanderungsfähigen Zustandes abhängig, und überdies die Masse nicht groß genug, um nicht lediglich den Einfluß der Masse des Mediums erkennen zu lassen, so nimmt mit wachsendem β der Bruchteil β_M auf Kosten des Bruchteils β_0 zu. Dann braucht, trotz der Gleichheit des β für die negativen und positiven Träger, eine vorhandene Atomabhängigkeit des β bei der Verschiebung der positiven Träger nicht zum Ausdruck zu kommen. Wenn demnach das Experiment ergibt, daß für die positiven Träger die Verschiebung unabhängig vom Atomgewicht ist, während sie für die negative Abhängigkeit zeigt, so kann der Grund hierfür in der Veränderung der Beweglichkeit infolge des mit zunehmender Clusterbildung zunehmendem Radius des Trägers liegen. Die Ladungszahl β selbst ist trotzdem identisch mit der der negativen und proportional mit $1/\sqrt{A}$ (vgl. § 22).

Der Unterschied, den die Komponente β_M für positive Träger einerseits, für die Elektronen andererseits auf die Größe der Verschiebung hat, ist denkbar groß, denn für die Elektronen wirkt die Belastung nahezu wie eine Ausschaltung durch Neutralisation, da die Beweglichkeit sofort auf etwa ein tausendstel herabgesetzt wird, deshalb wird im wesentlichen β_0 die Verschiebung bestimmen; für positive Träger ist sie von um so geringerem Einfluß auf die Beweglichkeit, je schwerer der Träger ist und je weniger durch eine neue Anlagerung der Durchmesser verändert wird, da bei schweren Trägern die Beweglichkeit keine Funktion der Masse derselben ist und

nur vom Durchmesser abhängt. Man kann aus einer für die positiven Träger festgestellten Atomabhängigkeit der Verschiebung deshalb weder etwas bestimmtes aussagen über die Beweglichkeit des Elektrons in der Flamme, noch über die Beweglichkeit des an ein Flammenmolekül angelagerten Elektrons.

Nur wenn β_M klein gegen β_0 ist, ist β die Wechselzahl des Elektrons. Im allgemeinen aber ist die negative Verschiebung βK_a , die wir auch \bar{K}_a schreiben wollen. Der Koeffizient β ist also nicht der Verschiebungskoeffizient der Beweglichkeit des Elektrons in der Flamme, sondern ein Verschiebungskoeffizient, der sich auf zwei ganz verschiedene Beweglichkeiten, die des angelagerten und die des freien Elektrons bezieht, die sich etwa wie 1 : 40000 verhalten. Der für die negativen Träger festgestellte Koeffizient β ist der Koeffizient der Beweglichkeit eines dauernd gar nicht existierenden Trägers, der jeden Wert zwischen K_0 und K_M haben kann.

Der Bruchteil der Zeit, während welcher ein positiver Träger neutralisiert ist, ist gleich dem Bruchteil der Zeit, während der ein negativer Träger neutralisiert ist. Der Koeffizient β der negativen Verschiebung ist gegeben durch

$$\beta = \beta_{0-} + \beta_{M-} = 1 - \beta_+,$$

wenn β_+ der Bruchteil der Zeit ist, während der der Träger durch Neutralisation ausgeschaltet ist, so ist auch

$$\beta_+ = 1 - \beta_- = \beta.$$

Wenn nun aber auch der Koeffizient β der gleiche für positive wie für negative Träger ist, so werden die Komponenten, aus denen β entsteht, nämlich der Bruchteil der Zeit, während der sich der Träger frei bewegt, das ist β_0 , und der Bruchteil, während der er sich belastet bewegt, β_M ganz verschieden für die positive und negativen Trägern sein. Es ist also allgemein

$$\beta_{0-} \leq \beta_{0+} \quad \text{und} \quad \beta_{M-} \leq \beta_{M+}.$$

Ableitung der Abhängigkeit des Verschiebungskoeffizienten vom Atomgewicht des Alkalimetalls und von der Konzentration.

12. Die primär in der Flamme entstehenden negativen Träger sind stets Elektronen. Setzt man nun die im cm^3 bei

konstantem Druck und konstanter Temperatur freiwerdenden Elektronen proportional der Zahl der nicht dissoziierten Metallatome, wie im Elementaransatz der Elektrolyse, nimmt man also eine Reaktion erster Ordnung an, und bezeichnet den Proportionalitätsfaktor mit α , so werden

$$(12) \quad \alpha n q (1 - \beta)$$

Elektronen in der Sekunde erzeugt, wobei $\beta = \beta_0 + \beta_M$ ist. Denn es ist zu beachten, daß nicht nur durch die gleichzeitig freien Elektronen, sondern auch durch die gleichzeitig angelagerten, die Zahl der von den Metallatomen abgespaltenen Elektronen bestimmt wird. Der Ansatz läßt es offen, ob die Elektronenerzeugung bedingt ist durch den Stoß der Metallatome mit den Flammenmolekülen, oder durch die Temperaturstrahlung oder durch gemeinsame Einwirkung beider entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht, das die Saha'sche Theorie für die Elektronenbefreiung als bestimmend annimmt. Der Ansatz schließt aber aus, daß die Elektronenbefreiung wesentlich bedingt ist durch Nähewirkung gleichartiger Metallatome oder durch die Eigenstrahlung der Metallatome. Es verschwinden durch Rekombination im Gebiete linearen Gefälles

$$\alpha \beta^2 n^2 q^2,$$

wenn α die Rekombinationskonstante ist. Im stationären Zustande verschwinden ebenso viele wie entstehen, also ist

$$(13) \quad \alpha n q (1 - \beta) = \alpha \beta^2 n^2 q^2.$$

Ist β klein gegen 1, so wird

$$(14) \quad \beta = \sqrt{\frac{\alpha}{\alpha n q}}.$$

Diesen Weg der Ableitung hatte ich seiner Zeit bei Aufstellung der lichtelektrischen Theorie, als den nächstliegenden, wiederholt einzuschlagen versucht, ihn aber immer wieder verworfen, weil es schien, daß die zum Koeffizienten q (q ist $\sim A$) umgekehrte Proportionalität des β im Widerspruch mit allen experimentellen Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessung bei Volumenionisation wäre. Zwar zeigte es sich bereits früher, daß die umgekehrte Proportionalität des β mit \sqrt{q} in direkter

Übereinstimmung mit meinem Quadratwurzelgesetz der negativen Verschiebung ist nach dem $\bar{K}_2 \sqrt{A} = \text{const}$ ist. Da aber vor allem die Experimente von Smithsells, Wilson und Dawson hiermit im Gegensatz zu stehen schienen, glaubte ich mich der von Lenard vertretenen Ansicht, daß $\beta \sim \sqrt{q}$ sei, anschließen zu müssen. Wesentlich ist nun, daß hier gezeigt werden wird, daß außer allen anderen Experimenten der Leitfähigkeitsmessung auch die letztgenannten Experimente für $\beta \sim 1/\sqrt{q}$ sprechen. Bei vertiefter Diskussion der von den drei Forschern gefundenen empirischen Regeln.

Wir müssen zunächst die beiden Koeffizienten a und α einer Betrachtung in bezug auf ihre Abhängigkeit vom Atomgewicht unterziehen. Die Bedeutung des α ist leicht ersichtlich. Da nach 1

$$\beta = \frac{A_W}{A_N}, \text{ wo } A_W = \frac{\beta q n}{\alpha (\beta q n)^2}$$

ist, folgt

$$A_N = \frac{1}{\alpha \beta^2 q n} = \frac{1}{a}$$

oder

$$(15) \quad a = 1/A_N.$$

a ist also gleich dem reziproken der Neutralisationszeit, die Größe von α ist nach Langevin

$$(16) \quad \alpha = 4\pi b e (K_1 + K_2) \sim 4\pi b e K_2,$$

wo K_2 die mittlere Beweglichkeit (nicht Verschiebung) des negativen Trägers unabhängig vom Atomgewicht ist, und b der Bruchteil der wirklich statthabenden Rekombinationen zu der Zahl der maximal möglichen bezeichnet. Der Koeffizient b sowohl wie α werden sich kaum wesentlich mit dem Atomgewicht ändern; wenn sie sich aber ändern, so ist naheliegend und wahrscheinlich, daß im Gleichgewicht entsprechend dem Ansatz und Formel (13) a und α sich in gleicher Weise ändert, mithin die Zahl der dissoziierenden Atome mit der Zahl der zur Rekombination gelangenden zunimmt. Die Resultate des Experimentes sind hiermit im Einklang. Der Quotient a/α wird unabhängig vom Atomgewicht sein. Für die Abhängigkeit der Wechselzahl vom Atomgewicht ergibt sich dann angenähert

$$(17) \quad \beta \sqrt{nq} = \text{const} \quad \text{oder} \quad \beta = \text{const}/\sqrt{nq}.$$

Ist β nicht klein gegen 1 sondern $\beta = 1$, so ist

$$(18) \quad \frac{A_W}{A_N} = 1 = \frac{a}{a} \frac{1}{qn} \quad \text{oder} \quad (qn)_{\beta=1} = \frac{a}{a}.$$

Die Formel (14) gilt also sowohl für β klein gegen 1 als für $\beta = 1$.

Übereinstimmung der erhaltenen Formel für β mit den Gesetzen der Flammenleitung.

13. Die Beweglichkeit K ist nach der Lenardschen Formel

$$(19) \quad K = \frac{3}{3 + \mu} \left(\frac{4}{\pi} \frac{1 - \mu}{\sqrt{\mu}} + \sqrt{\mu} \right) \frac{e}{A \pi \sigma^2 W},$$

wo $\mu = \frac{m}{M + m}$ ist, m ist die Masse des wandernden Teilchens, M die des Medium-Moleküls; A ist die Dichte, W die Molekulargeschwindigkeit, σ der Stoßradius, e die Einheitsladung. Die durch die negativen Träger bedingte Leitfähigkeit ist dann

$$(20) \quad \lambda = \beta q n K_2 e,$$

wo βq sowohl der Dissoziationsgrad der n zerstäubten Salzatome mit der Beweglichkeit K_2 ist, oder $\beta K_2 = \bar{K}_2$ die Verschiebung der zeitweise geladen vorhandenen Teilchen qn .

β hat die Bedeutung, die durch Formel (4) und (14) definiert ist, und K_2 die der Formel (19).

Diese Leitfähigkeit wird mit der wirklich gemessenen nur dann übereinstimmen, wenn die Beweglichkeit der positiven Elektrizitätsträger klein gegen die der negativen angenommen werden kann. Ist diese Voraussetzung erfüllt, so ist

$$(21) \quad \lambda \sim \sqrt{n A} K_2 e,$$

denn q ist, wie bereits erwähnt, und wie eine vom Verfasser angestellte Diskussion der Smithells-Wilson-Dawson'schen Darstellungsgleichung der Charakteristik zeigte, proportional dem Atomgewicht.

Es folgt: 1. das Arrheniussche Gesetz der Proportionalität von λ mit \sqrt{n} . Diese Beziehung ist seit langem so gesichert, daß es nicht notwendig ist, sie hier zu belegen.

2. die Leitfähigkeit ist der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht proportional, $\lambda \sim \sqrt{A}$. Diese Beziehung $\lambda \sim \sqrt{A}$ ist

aber von Hrn. Zachmann direkt experimentell erhalten worden. Dies zeigt folgende Tabelle:

Tabelle 3.
Leitfähigkeit und Atomgewicht.

	Li	Na	K
$\frac{1}{100} n \cdot \lambda$ beob.	—	7,5	10
λ/\sqrt{A} . . .	1,5	1,55	1,6
$\frac{1}{10} n \cdot \lambda$ beob.	8,3	16,5	25
λ/\sqrt{A} . . .	3,1	3,42	4

Während aber Hr. Zachmann an der Beziehung $\beta \sim \sqrt{A}$ festhält, wurde hier das Reziproke in (14) erhalten und hieraus die experimentelle Beziehung abgeleitet. Die Diskrepanz ist dadurch bedingt, daß bei unserm Ansatz die Zahl der vorhandenen Träger $\beta n q$ und die sich rekombinierende $\alpha \beta^2 n^2 q^2$ gesetzt wurde, während Zachmann letztere $\alpha \beta^2 n^2$ setzt.

Als 3. Folgerung aus Formel (19) erhält man direkt $\bar{K}_2 \sqrt{A} = \text{const}$ oder die Verschiebungsgeschwindigkeit des negativen Trägers ergibt sich der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht des Metalles umgekehrt proportional. Denn da nach der Theorie

$$\bar{K}_2 = \beta K_2 = \frac{K_2}{\sqrt{A}} = \frac{\text{const}}{\sqrt{A}}$$

ist, so muß obige Beziehung erfüllt sein, da ja als negativer Träger entweder das freie Elektron oder das an Flamm-moleküle angelagerte auftritt, also für alle Salzflammen K_2 identisch ist.

Diese Beziehung ist von mir bei Nachweis linearen Feldes durch Sondenmessung durch den Halleffekt, von Moreau durch die oben erwähnte Geschwindigkeitsmessung erhalten worden. Dies zeigt folgende Tabelle, in welcher R der beobachtete Halleffekt, $[\bar{K}_2 - \bar{K}_1]$ die hieraus erhaltene Differenz der Verschiebungen ist. \bar{K}_2 ist unter Annahme von $\bar{K}_1 = 1$ erhalten, $R\sqrt{A}$ und $\bar{K}_2 \sqrt{A}$ zeigen die Gültigkeit der Beziehung.

Darunter ist die Abhängigkeit von der Konzentration und die Übereinstimmung der Messungen des Halleffektes mit denen Moreaus angeführt. Der Faktor 0,7 ist theoretisch begründet.

Tabelle 4.

Abhängigkeit der Verschiebungsgeschwindigkeit vom Atomgewicht
nach direkter Messung und nach dem Halleffekt.

	Cs	Rb	K	Na	Li	
\sqrt{A}	11,53	9,22	6,25	4,80	2,65	
$R \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$	172	200	378	506	786	konstante Konzentr. 2 n. Zerst. $\sim 0,7 R$
$\bar{K}_2 - \bar{K}_1$	306	430	599	781	1179	
$R \sqrt{A}$	1983	2495	2364	2430	2079	
$\bar{K}_2 \sqrt{A}$	3570	3994	3645	3760	3180	$\bar{K}_1 \sim 1$

Konzentrationsabhängigkeit.

Übereinstimmung zwischen Halleffekt und Moreaus Zahlen.

	Reine Fl.	n/8	n/4	n/2	$2n_{[K]}$	$2n_{[Na]}$
$0,7(\bar{K}_2 - \bar{K}_1)$						
Moreau gemessen	945	574	490	430	360	440
Marx gemessen	900	730	470	380	330	440

Bei beiden Untersuchungen wurde ausdrücklich gezeigt, daß bei Änderungen sämtlicher 4 Parameter der Bestimmungsgleichungen, diese erfüllt blieben.

4. folgt die Smithells, Wilson, Dawsonsche Beziehung

$$(22) \quad I - i \sim i^2 / A.$$

Diese Beziehung wurde als stärkste Stütze einer direkten Proportionalität von β mit \sqrt{A} zuerst von mir¹⁾ und dann von Hrn. Becker²⁾ angesehen. Im folgenden wird gezeigt, daß bei vertiefter Diskussion nicht β proportional \sqrt{A} , sondern β proportional $1/\sqrt{A}$ sich aus (22) ergibt.

12. In (22) bezeichnet J den Stromwert von i , welcher dem Sättigungsansatz der $E - i$ -Kurve einer Flammencharakteristik entspricht, d. i. dem Punkt, an welchem die

1) E. Marx, Ann. d. Phys. 50. S. 538. 1916; 65. S. 671. 1921.

2) A. Becker, Grätz Handbuch, a. a. O.

Charakteristik vom Sättigungsansatz in linearen Anstieg des Stromes mit zunehmender Klemmenspannung übergeht, wenn man glühende Elektroden benutzt, mit i den Strom für kleine EMK. Die 3 Forscher erhielten für $E=0$ bis zu der Spannung, die dem Stromwert J entspricht:

$$(23) \quad J - i = \frac{c i^2}{E^2} \sim \frac{i^2}{A}.$$

Für größere EMK. innerhalb $i = 0$ bis $i = J$, dem Gültigkeitsbereich der Formel, gilt demnach, wenn i klein gegen J ist,

$$(24) \quad J \sim \frac{i^2}{A}.$$

J ist nach Definition des (relativen) Sättigungsstroms in Formel (12)

$$(25) \quad J = a n q (1 - \beta) e.$$

Es wird demnach, wenn a unabhängig vom Atomgewicht ist, und β klein gegen 1 annimmt, demnach auch

$$J \sim q \sim A \quad \text{und ebenso} \quad i \sim A.$$

Beachtet man, daß bei der Messung des J das Hauptspannungsgefälle an der Kathode liegt, so wird man besser schreiben

$$i_{(\text{für starken Kathodenfall})} \sim A.$$

Nach der Wilsonschen Beziehung zwischen der Klemmenspannung E und dem Gefälle an der Kathode einerseits, dem im linearen Spannungsabfall in der Flamme andererseits, ist

$$(26) \quad E = B_1 i^2 + B_2 i,$$

wo B_1 sich auf den Kathodenfall B_2 auf das lineare Gefälle bezieht, also ist

$$\frac{i_{(\text{bei starkem Kathodenfall})}}{i_{(\text{bei verschwindendem Kathodenfall})}} = \text{const.} \frac{i^2}{i}.$$

Demnach wird für lineares Gefälle aus der Smithellschen Beziehung folgen:

$$(27) \quad i_{(\text{für lineares Gefälle})} \sim \sqrt{A},$$

andererseits ist nach Gleichung (5)

$$i_{(\text{für lineares Gefälle})} = \beta q n e K_2 X,$$

wenn X das Feld ist, oder bei konstantem Gefälle X und konstantem n

$$i \sim \beta q \sim \beta A.$$

Das ist nur verträglich mit (27), der Proportionalität von i_{linear} mit \sqrt{A} , wenn

$$\beta \sim 1/\sqrt{A}.$$

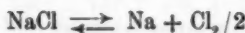
Also im Einklang mit unserer obigen Ableitung ergibt die Atombeziehung der empirisch festgestellten Stromspannungscharakteristik umgekehrte Proportionalität zwischen β und \sqrt{A} .

Bestimmung der Ladungssahl β des negativen Trägers der Flammenleitung und ihrer Komponenten β_0 für das freie, und β_M für das angelagerte Elektron.

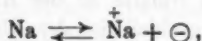
14. Ist die Verschiebung $\beta K_2 = \bar{K}_2$ durch Messung bekannt, und die Leitfähigkeit ebenfalls, so ist nach (20)

$$(28) \quad \lambda = \beta q n K_2 e = \frac{\beta q n \bar{K}_2 e}{\beta},$$

nun ist βq der Dissoziationsgrad des zerstäubten Salzes in geladene Metallatome und Elektronen. Wird ein Alkalisalz, sagen wir NaCl, in Lösung zerstäubt, so erfolgt die Dissoziation in der Flamme bis zum Gleichgewicht in 2 Stufen, für die erste Stufe



sei der Dissoziationsgrad der Na-Atome y ; für die zweite



der Spaltung der Metallatome in Ionen und Elektronen, sei der Dissoziationsgrad x , dann ist

$$(29) \quad \beta q = xy$$

und

$$(30) \quad \beta = \frac{xy n \bar{K}_2 e}{\lambda}.$$

Der Dissoziationsgrad nimmt nach (29) mit dem Atomgewicht wie \sqrt{A} zu, denn da $\beta \sim \frac{1}{\sqrt{A}}$ und $q \sim A$, folgt:

$$(31) \quad xy \sim \sqrt{A}.$$

Die Berechnung des Dissoziationsgrades xy erfolgt nach der Sahaschen Theorie unter Hinzunahme der Beziehung (31).

Hierauf kommen wir in Kapitel II zurück. Ist auf diese Weise β aus gemessener Verschiebung, gemessener Leitfähigkeit und berechnetem Dissoziationsgrad bestimmt, so ergibt sich aus (10) und (11)

$$(32) \quad \beta_M = \frac{\beta K_0 - \bar{K}_2}{K_0 - K_M}.$$

Da K_M für die negativen Träger etwa $1/4000 K_0$ ist, so folgt für diese

$$(33) \quad (\beta_M)_- = \beta - \frac{\bar{K}_2}{K_0}; \quad \beta_0 = \frac{\bar{K}_2}{K_0}.$$

Nimmt man für die freie gaskinetische Geschwindigkeit des Elektrons $K_0 = 47000$, so berechnet sich β_M und β_0 aus β und der beobachteten Verschiebung. Da $K_2 = \frac{\text{const}}{\sqrt{A}}$ ist, so folgt für die negativen Träger, daß auch für β_0 , und da die gleiche Beziehung für β gilt, auch für β_M

$$(34) \quad (\beta_0)_- = \frac{\text{const}'}{\sqrt{A}} \quad \text{und} \quad (\beta_M)_- = \frac{\text{const}''}{\sqrt{A}}.$$

Nachdem man β aus (30) erhalten hat, liefert (29) den Emissivitätskoeffizienten

$$(35) \quad \eta = \frac{xy}{\beta}$$

und aus Gleichung (14) erhält man dann

$$(36) \quad \frac{\alpha}{\alpha} = \beta^2 n q = \beta x y n.$$

Bevor im folgenden die Berechnung des Dissoziationsgrades aus dem Temperaturgleichgewicht durchgeführt wird, sind die Bedingungen und Voraussetzungen, unter denen diese Berechnung im vorliegenden Falle ausgeführt werden kann, kurz festzulegen.

II. Bestimmung des Dissoziationsgrades des zerstückten Salzes.

Die Grundlage der Sahaschen Theorie und die Voraussetzungen bei ihrer Anwendung auf die Flammenleitung.

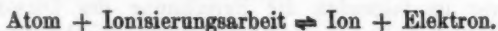
15. Die Ionisation wird nach der Bohrschen Theorie durch einen Elementarprozeß erreicht, der dem Atom hin-

reichende Energie erteilt, um wenigstens ein Elektron abzustößen. Ist die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Energiezustandes unter den vorhandenen Atomen nach den Prinzipien der statistischen Mechanik verteilt, so beträgt das Verhältnis der Atome, die in energiereicheren stationären Zuständen (2), z. B. dem $2p$ -Zustand, sich befinden, zu denen, die im Grundzustand (1), z. B. (1S) Zustand, sich befinden

$$(37) \quad N_2/N_1 = e^{-\frac{W_2 - W_1}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{kT}};$$

hier bezeichnet $W_2 - W_1 = h\nu$ die Energiedifferenz der beiden betrachteten Zustände, k die Boltzmann-Plancksche Konstante (Gaskonstante pro Atom) $h\nu$ das Plancksche Energieelement. Vorausgesetzt ist, daß bei der Umwandlung in den energiereicheren Zustand keine Arbeit auf die Bildung von Dissoziationsprodukten und die Änderung ihrer Wärmekapazität verwendet wird. Ist dies der Fall, so reicht die Anwendung der statistischen Gleichungen nicht aus, um die Zahl der Atome im höheren Energiezustand, hier also die der Dissoziationsprodukte, zu bestimmen, und die Berechnung des Gleichgewichtes muß thermodynamisch so erfolgen, daß die Energiebilanz sich auf alle Dissoziationsprodukte erstreckt.

Sahas Theorie geht in diesem Sinne vor. Ihr Grundgedanke besteht darin, daß die Elektronenabspaltung als eine Gasreaktion zu behandeln ist, bei der sich die Elektronen vollkommen verhalten wie ein einatomiges Gas. Für irgendeine konstante Temperatur ist dann das Gleichgewicht gegeben durch die reversible chemische Reaktion



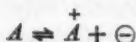
Ein solches chemisches Gleichgewicht läßt sich nach dem Nernstschen Wärmesatz berechnen, vorausgesetzt, daß man 1. die Ionisierungsarbeit U , 2. die spezifische Wärme c_p , 3. die chemischen Konstanten C der Reaktionsprodukte kennt. Hierbei werden folgende Hypothesen der Theorie zugrunde gelegt.

I. Die Ionisierungsarbeit bzw. die Anregungsarbeit für die Wandlung in einen höheren Quantenzustand ist jeweilig durch das Energieelement $h\nu$ gegeben, welches für die Hebung des Energieniveaus des Atoms in den energiereicheren Zustand

durch die Terme des spektralanalytischen Zustandes oder durch die Anregungs- bzw. Ionisationsspannung gegeben ist.

II. Die spezifische Wärme und die chemische Konstante des neutralen Atoms ist die gleiche wie die des Ions. Die spezifischen Wärmen c_p und die chemische Konstante C des Elektronengases ist entsprechend dem Nachweis von v. Laue¹⁾ die des einatomigen Gases.

III. Die chemische Konstante der Reaktionsgleichung ist gleich der algebraischen Summe der chemischen Konstanten der Produkte. Es ist also die chemische Konstante in der Reaktionsgleichung eines nach der Gleichung



reagierenden Gases gleich der chemischen Konstante des Elektrons, da dieselbe für Atom und Ion identisch ist und sich demnach heraushebt.

IV. Die Dissoziationskonstante κ der angegebenen Reaktion des Elektronengases ist für eine konstante Temperatur entsprechend dem Massenwirkungsgesetz nach dem Ansatz von Eggert²⁾, wenn p_A , p_+ , p_{\ominus} die Partialdrucke bezeichnen

$$(38) \quad \frac{p_+ p_{\ominus}}{p_A} = \kappa.$$

Der Dissoziationsgrad x läßt sich dann entweder als Bruchteil des Ausgangsdruckes p des zerstäubten Salzes ausdrücken oder als Bruchteil des Druckes *nach* erfolgter Dissoziation P . Die Indizes beziehen sich wie gewöhnlich auf die neutralen Atome bzw. auf die Elektrizitätsträger. Es ist dann

$$p_+ = p_{\ominus} = xp$$

und nach dem Massenwirkungsgesetz

$$(39) \quad \kappa = \frac{x^2}{1-x} p.$$

Für den Dissoziationsgrad in Bruchteilen von P ist

$$(40) \quad \kappa = \frac{x^2 P}{1-x^2}.$$

1) M. v. Laue, Jahrb. d. dr. Telegr. 16. S. 199.

2) J. Eggert, Phys.-Ztschr. 20. S. 570. 1919.

Die Dissoziationskonstante wird demnach aus der Gleichgewichtsgleichung, der Dissoziationsgrad aus dem bekannten Druck des zerstäubten Salzes in der Flamme erhalten.

Dies ist aber nur dann erfüllt, wenn die Ionisation allein durch die ionisierenden Kräfte bedingt ist, welche bei der betreffenden Temperatur im Gleichgewicht sind, also durch die Energie der Gasmoleküle und die schwarze Strahlung, welche das Gas bei der betreffenden Temperatur hat.

Dies sind die im Wesen der Sahaschen Theorie liegenden Grundvoraussetzungen. Sie gelten für ein abgeschlossenes System im statischen Gleichgewicht.

Ist aber das Gleichgewicht *lediglich ein stationäres*, indem die Konzentration von der Nachlieferungsgeschwindigkeit abhängt wie bei Salzerstäubung in der Flamme, so wird die Konzentration an Elektronen von dem Auftreten von Zwischenreaktionen und ihrer Geschwindigkeit abhängen können.

Nimmt man Zwischenreaktionen an, von denen aus eine Ionisierung erfolgen kann, und jede Bohrsche Bahn kann als solche wirken, so ergibt sich, wie an anderer Stelle gezeigt wird, die Ionisation für jede Zwischenstufe bis maximal auf das Doppelte erhöht, wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten der Zwischenstufen gewissen Bedingungen genügen.

Die Reaktionsisobare in der Flammenleitung.

16. Die Gleichgewichtsgleichung, die sogenannte Reaktionsisobare, die sich unter obigen Voraussetzungen I—IV ergibt, ist in dekadischen Logarithmen

$$(41) \quad \log x = -\frac{1}{2,302} \frac{U}{RT} + \frac{\sum c_p}{R} \log T + \sum C.$$

c_p ist für einatomige Gase $= 2,5 R$. $\sum c_p$ ist über alle Reaktionsprodukte zu erstrecken.

Für zweiatomige Gase und Dämpfe liegt c_p etwa zwischen 6,5 und 10. Eine Beziehung zum Atomgewicht die nur einigermaßen die spezifischen Wärmen zu berechnen gestattet, ist nicht bekannt; doch scheint mit zunehmendem Atomgewicht des Metalles für die Chloride die spez. Wärme zuzunehmen.

$\sum C$ ist die algebraische Summe der chemischen Konstanten. Die Bildungswärme U in K-Cal. läßt sich in Volt ausdrücken, durch die Gleichung

$$(42) \quad U = \frac{e V_j L}{300 J},$$

wo $e = 4,77 \cdot 10^{-10}$ E. S. E., V_j die Ionisierungsspannung, L die Loschmidtsche Zahl pro Mol, J das mechanische Wärmeäquivalent ist. Dann sind

$$23,02 \text{ K-Cal} = 1 \text{ Volt}$$

oder auch

$$(43) \quad \frac{U}{R} = \frac{L e V_j}{R} = \frac{96000 V_j}{8,316} = 11625 V_j;$$

die chemische Konstante einatomiger Gase C_{r_1} ist

$$(44) \quad C_{r_1} = -1,60_8 + 1,5 \log M,$$

wo M das Atomgewicht bzw. Molekulargewicht des reagierenden Gases ist, $\log M$ den dekadischen Logarithmus bezeichnet. Die chemische Konstante zweiatomiger Gase berechnet sich aus den Trägheitsmomenten P des Moleküls aus der Gleichung¹⁾

$$(45) \quad C_{r_2} = 38,394 + \log P.$$

Die Berechnung von P ist von Born und Heysenbergs²⁾ ausgeführt worden (vgl. weiter unten). Für die Ionisation (x) einatomiger Gase und zweiatomiger (y) wird hiernach die Gleichung

$$(46) \quad \begin{cases} \log x_x = -\frac{5048 V_{j(x)}}{T} + 2,5 \log T - 6,56, \\ \log x_y = -\frac{5048 V_{j(y)}}{T} + \frac{\sum c_p}{R} \log T + \sum C, \end{cases}$$

wo V_j in Volt, T in absoluter Zählung einzusetzen ist.

Für die Berechnung des Dissoziationsgrades einatomiger Gase (x) sind demnach bei Kenntnis der Ionisierungsarbeit sämtliche Berechnungsdaten, einschließlich spezifischer Wärmen und chemischer Konstanten gegeben.

Für die Berechnung der Dissoziation der Alkalidämpfe (y) fehlt lediglich die quantitative Kenntnis der spezifischen Wärmen. Ist aber, wie im vorliegenden Falle, die Bestimmung des Dissoziationsgrades durch eine Zusatzbedingung (31) eingeschränkt, so müssen sich, falls die Sahasche Theorie in der Flamme erfüllt ist, diese Werte der spezifischen Wärmen durch Hinzunahme der Zusatzbedingung sehr nahe quantitativ bestimmen lassen.

1) L. Schames, Phys. Ztschr. 21. S. 40. 1920.

2) A. Born u. W. Heysenberg, Z. f. Phys. 23. S. 406. 1924.

Auf diesem Wege wird in folgendem verfahren. Die Werte, die für die spezifischen Wärmen sich ergeben, liegen vollständig in den Grenzen, die nach bekannten spezifischen Wärmen zu erwarten sind.

Bisherige Versuche der Anwendung der Sahaschen Theorie auf die Flammenleitung.

17. H. A. Wilson und Noyes¹⁾ haben, wie schon erwähnt, das Verdienst, auf das Problem der Flammenleitung die Saha'sche Theorie zuerst angewendet zu haben; sie fanden, daß unter gewissen Voraussetzungen für K, Na, Li angenäherte Übereinstimmung zwischen der auf der Flammenleitung berechneten Dissoziationskonstanten x und der aus der Saha'schen Gleichung berechneten besteht. Für Rb und Cs war die Übereinstimmung weniger gut. Die bedenklichste Annahme, die Wilson und Noyes ihrer Rechnung zugrunde legen, ist die einer für alle negativen Träger in der Flamme in die Rechnung eingehenden gleichen effektiven Verschiebung βK , von 2450 cm/sec. Die Ladungszahl, welche beherrschend für die Erkenntnis der Atomgewichtsbeziehungen in der Flamme ist, wird stillschweigend konstant oder 1 gesetzt. Diese Annahme beruht auf einem, mehr gelegentlich, ohne hinreichende Kontrollen angestellten Experiment H. A. Wilsons²⁾ über den Halleffekt. Die in Tab. 3 u. 4 wiedergegebenen Messungen hatten im Gegensatz zu denen Wilsons eine seiner Zeit unerwartete, starke Abhängigkeit des gemessenen \bar{K} , vom Alkalimetall und von der Konzentration ergeben. Wilson stellte seinen Versuch an, um zu zeigen, daß beide Abhängigkeiten nicht existieren: „as it should be, if the negative ions are always electrons“. — Es ist jedoch heute nicht mehr zweifelhaft, daß bei der Flammenwanderung die negativen Träger nur jeweilig kurze Zeit freie Elektronen sind. Dies folgt sowohl aus dem gesamten Beobachtungsmaterial als auch aus dem 40mal kleineren Wert der gemessenen Verschiebung gegenüber dem aus kinetischen Formeln berechenbaren Verschiebungswert der Elektronen.

1) A. A. Noyes u. H. A. Wilson, *Astrophys. Journ.* 57. S. 20. 1923.

2) H. A. Wilson, *Phys. Rev.* 3. S. 375. 1914.

erte,
bll-
nen

auf

ant,
na-
laß
orte
be-
ha-
war
An-
nde
me
ung
end
me
An-
nde
den
gen
un-
ali-
llte
iten
are
ifel-
ger
so-
aus
ung
Ver-



Auch die zweite, stillschweigend gemachte Annahme der vollständigen Dissoziation des Alkalidampfes ist sicher nicht erfüllt, und kann nur bei Vernachlässigung der Unterschiede der Wechselzahl zu annähernden Werten des Dissoziationsgrades führen. Die effektiv in Betracht kommende Verschiebung der negativen Träger, \bar{K}_2 hängt sicher vom Atomgewicht und von der Konzentration ab. — Auch muß darauf hingewiesen werden, daß bei Wilson und Noyes das Verhältnis der Leitfähigkeiten der Alkaliflammen gesetzt wurde:

$$\text{Li:Na:K:Rb:Cs} = 0,28:1:3,6:-:6,1,$$

während nach Zachmann sich ergibt

$$\text{Li:Na:K:Rb:Cs} = 0,53:1:1,42:2,15:2,66.$$

Zahlenmaterial zur Berechnung des Dissoziationsgrades aus Sahascher Theorie und der Ladungszahl.

18. Der Berechnung sollen die Leitfähigkeitsmessungen Zachmanns zugrunde gelegt werden, welche oben in Tab. 3 bereits angegeben sind.

I. Zerstäubt wurden $1/10$ -Normallösungen der Alkalichloride, welche eine Konzentration

$$n = 6,28 \cdot 10^{13} / \text{cm}^3$$

mit einem Partialdruck

$$p_y = 1,699 \cdot 10^{-5}$$

der Alkalichloridmoleküle bewirkten. Dann ist nach Zachmann

$$\lambda_{(0,1 \text{ Na})} = \frac{1}{\Omega} = \frac{92,4}{\sqrt{10}} \cdot 10^{-6}.$$

Die Leitfähigkeiten von Li:Na:Ka:Rb:Cs verhalten sich wie die oben am Schlusse des letzten Paragraphen angegebenen Zahlen. Hierbei sind die drei ersten Zahlen direkter Messung, die beiden letzten der Beziehung entnommen, daß die Leitfähigkeiten den Quadratwurzeln aus den Atomgewichten proportional sind und es ist berücksichtigt, daß nach der Tabelle von Zachmann eine um 8% vergrößerte Leitfähigkeit sich ergibt, gegenüber der Quadratwurzelregel.

II. Die Ionisations- und Resonanzspannung der Alkalimetalle sind aus den Grenzen der Hauptserien bzw. aus direkter Messung die folgenden:

Tabelle 5.

Ionisationsspannung (berechnet aus den Grenzen der Hauptserie).

Li	Na	K	Rb	Cs	
5,362	5,111	4,317	4,054	3,873	Volt

III. Die Dissoziationsspannungen der Alkalichloride werden benötigt, um den Dissoziationsgrad γ der zerstäubten Lösungen zu berechnen. Die in der Tabelle enthaltenen Zahlen sind von v. Wartenberg¹⁾ erhalten als Bildungswärmen. Sie sind nach (42) in Volt umgerechnet.

Tabelle 6.

Dissoziationsspannungen der Alkalichloride.

LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl	
4,21	4,284	4,52	4,56	4,63	Volt

IV. Die chemischen Konstanten der Atome [berechnet nach Formel (44)].

Tabelle 7.

Chemische Konstanten der Atome.

Li	Na	K	Rb	Cs	Cl
-0,34	+0,44	+0,782	+1,295	+1,56	+0,732

V. Die chemischen Konstanten der Moleküle erfordern die Kenntnis der Hauptträgheitsmomente. Diese sind nach Born und Heysenbergs²⁾ die folgenden:

Tabelle 8.

Hauptträgheitsmomente der Alkalichloride.

LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl	
0,4	1,21	2,01	2,96	3,69	$\cdot 10^{-29}$

VI. Die chemischen Konstanten ergeben sich dann nach Formel (45) zu:

1) H. v. Wartenberg u. M. Schulz, Ztschr. f. Elektroch. 27. S. 573. 1921; auch bei H. G. Grimm u. K. F. Hertzfeld, Ztschr. f. Phys. 17. S. 152. 1924 zu finden.

2) A. Born u. W. Heisenberg, a. a. O.

Tabelle 9.

Chemische Konstanten (C) der Alkalichloride.

LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
-0,094	+0,877	+0,699	+0,865	+0,97

Dieses Konstantenmaterial ist gegeben, um aus der Reaktionsisotherme für 2000° abs. den Dissoziationsgrad der Salze zu bestimmen.

Berechnung von Dissoziationsgrad und Wechselzahl.

19. In folgendem bedeutet der Index A die Beziehung auf das Alkalimetall. Dann gelten nach den Ausführungen des § 16 *simultan* die Bestimmungsgleichungen (31) und (46) für den Dissoziationsgrad xy des Alkalidampfes in \bar{A} und \ominus .

$$(47) \quad \begin{cases} \text{I} \log \left(\frac{y^3}{1-y} \cdot 1,699 \cdot 10^{-6} \right) = -\frac{5048 K_v}{2000} + \left(5 - \frac{(c_p)_{\text{ACl}}}{2} \right) 3,301 \\ \quad \quad \quad + \{C_{\text{Cl}} + C_A - C_{\text{ACl}}\}, \\ \text{II} \log \left(\frac{x^3}{1-x} y \cdot 1,699 \cdot 10^{-6} \right) = -\frac{5048 V_x}{2000} + 1,753, \\ \text{III} \log xy \sim \sqrt{A}. \end{cases}$$

Hierin sind unbekannt x , y , $(c_p)_{\text{ACl}}$. Alle übrigen Konstanten sind den oben zusammengestellten Tabellen zu entnehmen. Die spezifischen Wärmen c_p der Dämpfe der Alkalichloride sind so zu wählen, daß sie mit steigendem Atomgewicht des Metalles zunehmen und in einer Größenordnung, welche durch die bekannten spezifischen Wärmen ähnlicher zweiatomiger Dämpfe gegeben ist. So sind bekannt die spezifischen Wärmen für

$$\begin{aligned} \text{Br}_2 &= 8,87 \text{ (Regnault); } 8,84 \text{ (Strecker)} \\ \text{Cl}_2 &= 8,79 \text{ ("); } 8,19 \text{ (")} \\ \text{HCl} &= 6,82 \text{ ("); } 7,08 \text{ (")}. \end{aligned}$$

Nimmt man für $(c_p)_{\text{LiCl}}$ den Wert 6,9 als richtig an, so sind alsdann durch die Simultanität der Gleichungen (47) die spezifischen Wärmen eindeutig gegeben und zwar mit voller Genauigkeit der ersten Dezimale, weil die c_p exponentiell für den Dissoziationsgrad xy zur Geltung kommen. Man erhält alsdann für

den Dissoziationsgrad und die zugehörigen spezifischen Wärmen folgende Tabelle 10 (vgl. S. 36).

Der schwache Gang des xy/\sqrt{A} und der kleine Anstieg zwischen Na und K, der bei einem $c_p = 6,9$ für Li und $c_p = 7,1$ für Na auftritt, entspricht der beobachteten schnelleren Zunahme der Leitfähigkeit mit dem Atomgewicht als \sqrt{A} und wurde aus diesem Grunde belassen. Mit $(c_p)_{LiCl} = 6,8$ wird $xy = 2,27 \cdot 10^{-4}$ und $xy/\sqrt{A} = 0,86$. Und mit $(c_p)_{NaCl} = 7$ wird $xy = 4,38 \cdot 10^{-4}$ und $xy/\sqrt{A} = 0,91$. Damit würde also der Gang fortfallen.

Tabelle 10.

Dissoziationskonstante κ_x, κ_y bei 2000° abs. und Dissoziationsgrad x, y des $AlCl$ -Dampfes in Atome (y); des resultierenden Metaldampfes in Elektronen und Ionen (x) bei $6,28 \cdot 10^{13}$ $AlCl$ -Molekülen/cm. xy Dissoziationsgrad des Dampfes in Elektronen, $(c_p)_{AlCl}$ spezifische Wärmen der Alkalidämpfe.

	Li	Na	K	Rb	Cs	
κ_x	107200	49000	11,17	9,2	1,95	$\cdot 10^{-10}$
y	490	400	8,07	7,31	3,38	$\cdot 10^{-3}$
κ_y	1,633	7,13	712,9	1875	9572	$\cdot 10^{-13}$
x	0,436	1	69,5	114,5	322	$\cdot 10^{-3}$
xy	2,13	4,00	5,6	8,37	10,8	$\cdot 10^{-4}$
xy/\sqrt{A}	0,81	0,83	0,88	0,90	0,91	
$(c_p)_{AlCl}$	6,9	7,1	9	9,2	9,6	

Es ist kaum zweifelhaft, daß die spezifischen Wärmen, die hier so gewählt wurden, daß die von unserer Theorie und dem vorliegenden experimentellen Material geforderte annähernde Konstanz von xy/\sqrt{A} sich ergibt, der Wirklichkeit entsprechen. Bei solchem chemischen Gleichgewicht, bei welchem man bisher mit den Nernstschen „konventionellen Konstanten“ rechnet, wird sich gewiß bald Gelegenheit finden, die Zuordnung der c_p zu den Alkalichloriddämpfen nachzuprüfen.

III. Quantitative Anwendung der Ergebnisse der Theorie der Ladungszahl und der Temperaturionisation.

20. Aus Formel 30 ergibt sich nun die Größe der Ladungszahl bei Kenntnis des zur Leitfähigkeit λ zugehörigen \bar{K}_2 . Da die Flammenkonzentration weder bei den Moreauschen,

noch bei den Messungen des Verfassers bekannt war, ist man für das in Beziehungsetzen der beiderseitigen Konzentrationen auf Abschätzung des zwischen den Sonden fließenden Stromes angewiesen. Es entspricht hiernach etwa die Zerstäubung einer $1/10$ -Normallösung bei Zachmann, derjenigen einer $1/4$ -Normallösung bei Moreau und beim Verfasser. Bei dieser zerstäubten Konzentration erhielt Moreau

$$\bar{K}_2 = \frac{1000 \cdot 4,8}{\sqrt{A}},$$

wo $1000 \frac{\text{Volt/cm}}{\text{cm/sec}}$ der beobachtete Wert für Na ist [$\sqrt{A}_{Na} = 4,8$].

Dann wird bei Einsetzung der den Tabellen 1—10 zu entnehmenden Konstanten etwa für Li in Formel (30)

$$\beta_{(Li)} = \frac{2,13 \cdot 10^{-4} \cdot 6,28 \cdot 10^{13} \cdot 10^3 \cdot 4,8 \cdot 1,59 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{45} \cdot 23,7}{92,4 \cdot 10^{-6} \cdot 12,5 \cdot 2,65} = 0,250.$$

Man erhält demnach folgende Tabelle:

Tabelle 11.

Ladungszahlen der Alkalimetalle, bei $6,28 \cdot 10^{13}$ ACl/ccm.

	Li	Na	K	Rb	Cs	
β	0,25	0,181	0,104	0,072	0,059 ₇	
$\beta \sqrt{A}$	6,61	6,70	6,50	6,67	6,87	} $\cdot 10^{-1}$

Es ist also die Ladungszahl der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht umgekehrt proportional.

Die Ladungszahl des Elektrons im freien Zustande und die im angelagerten Zustande ergibt sich nun nach Gl. (33)

Tabelle 12.

Ladungszahl der Elektronen im freien (β_0) und angelagerten (β_M)-Zustand bei $6,28 \cdot 10^{13}$ ACl/ccm.

	Li	Na	K	Rb	Cs	
β_0	3,854	2,127	1,634	1,108	0,88	
$\beta_0 \sqrt{A}$	1,021	1,021	1,021	1,021	1,021	
β_M	21,15	10,97	8,36	6,09	5,01	} $\cdot 10^{-2}$
$\beta_M \sqrt{A}$	56,0	52,6	52,2	56,1	58,6	

Für die Komponenten der Ladungszahl ergibt sich die gleiche Gesetzmäßigkeit, wie für diese selbst. Sie sind jeweilig der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht umgekehrt proportional.

Die Emissivitätskonstanten sind nun nach Gl. (35) erhältlich. Es wird $q = xy/\beta$.

Tabelle 13.
Emissivitätskoeffizienten der Alkalimetalle.

	Li	Na	K	Rb	Cs	
q	0,085	0,305	0,537	1,162	1,823	$\cdot 10^{-1}$
q/A	1,25	1,33	1,39	1,36	1,37	$\cdot 10^{-4}$

Die Emissivitätskonstanten sind demnach proportional dem Atomgewicht des Alkalimetalles.

Schließlich ergibt sich der Koeffizient a/α aus Gl. (36).

Tabelle 14.
Koeffizient $a/\alpha = \beta^2 n q$.

Li	Na	K	Rb	Cs	
3,34	3,29	3,68	3,78	4,00	$\cdot 10^9$

a/α steigt vielleicht etwas mit dem Atomgewicht an, ist aber im wesentlichen unabhängig vom Atomgewicht.

Die negativen Träger in der reinen Flamme.

21. In der reinen Flamme wurden für die beobachtete Verschiebung von Moreau und bei der Hall-Effektmessung die Werte

$$\beta K_2 = \bar{K}_2 = 1350_{(\text{Moreau})}, \quad \bar{K}_2 = 1300_{(\text{Marx})}$$

gefunden. Die spezifische Leitfähigkeit ist nach Zachmann

$$\lambda = 0,7 \cdot 10^{-6}.$$

Wir wollen zunächst annehmen, die Formel für β , welche Kleinheit des β gegen 1 verlangt, gelte auch in der Flamme. Dann ist nach Gl. (28) und (15)

$$\lambda = \beta q n e K_2 \quad \text{und} \quad a/\alpha = \beta^2 q n.$$

a/α ist in der Alkaliflamme nahe unabhängig von Atomgewicht und Konzentration und in der Tab. 16 quantitativ angegeben, also wird

$$(48) \quad \frac{\lambda}{e a/\alpha} = \frac{K_2}{\beta}$$

und bei Multiplikation mit βK_2 wird

$$\frac{\beta K_2 \lambda}{e a/\alpha} = K_2^2$$

oder

$$K_2 = \sqrt{\frac{\bar{K}_2 \lambda}{a/\alpha \cdot e}} = \sqrt{\frac{1350 \cdot 0,7 \cdot 10^{-6}}{3,3 \cdot 10^9 \cdot 1,59 \cdot 10^{-19}}} = 1342.$$

Es ist also $K_2 = \bar{K}_2$ oder $\beta = 1$; das heißt, die Formel (14) bleibt anwendbar, da wir oben zeigten, daß sie für den Fall $\beta = 1$ gültig bleibt, wobei dann entsprechend Gl. (18) $q/n = a/\alpha$ sein muß. Ist aber $\beta = 1$, so ist in Gl. (48) nur eine Variable a/α enthalten. Wir erhalten also für die reine Flamme die Trägerkonzentration

$$qn = \frac{\lambda}{e \bar{K}_2} = \frac{0,7 \cdot 10^{-6}}{1,59 \cdot 10^{-19} \cdot 1350} = 3,26 \cdot 10^9 = a/\alpha$$

in Übereinstimmung mit Tab. 14. Aus Gl. (33) ergibt sich für die reine Flamme

$$\beta_0 = 0,0287, \quad \beta_M = 0,9713.$$

Es folgt demnach das wichtige Resultat. *In der reinen Flamme findet kein Ladungswechsel, sondern lediglich Massenwechsel der Träger statt.* Der negative Träger ist während 97,13% der Ladungszeit angelagert. Die freie Ladungszeit beträgt 2,87% der ganzen Ladungszeit.

Dies gilt für Flammen, wie sie bei den Versuchen von Moreau, Marx und Zachmann Verwendung fanden, mit einer Temperatur von etwa 2000° absolut.

Bei höherer Temperatur verschiebt sich wahrscheinlich dieses Verhältnis derart, daß das Elektron etwa während 20% der Ladungszeit frei, während 80% angelagert ist. Die Bedeutung des qn ist offenbar die Trägerkonzentration der reinen Flamme. a/α ist ohne Hinzunahme irgendeiner Annahme über die Beweglichkeit berechnet. Es ist aus $a/\alpha = \beta x y n$ erhalten. Also im wesentlichen aus der Reaktionsisotherme. Dieser Koeffizient enthält zwar den Verschiebungskoeffizienten β , dieser aber legt noch nicht die Größenordnung der Verschiebung selbst fest, solange man nicht die Zerlegung in die Komponenten ausgeführt hat.

Da die Konstante a/α demnach unabhängig vom Atomgewicht ist, und ferner aus den Messungen, die der Berechnung

des Dissoziationsgrades der Alkaliflammen zugrunde liegen, bekannt ist, so ist mit Hilfe dieser Konstanten eine Berechnung der Verschiebung aus der Messung der Leitfähigkeit der reinen Flamme möglich, und hiermit eine Kontrolle des gemessenen Absolutwertes der Verschiebung in der reinen Flamme bei 2000° . Führt man dies aus, entnimmt also a/α der Messung der Salzflamme, so ergibt die Leitfähigkeitsmessung von Zachmann eine quantitative Bestätigung für den Absolutwert der Verschiebungsmessung von Marx und Moreau. Jede Verschiebung, die größer als $1350 \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ ist, würde dann dem Leitfähigkeitswert widersprechen, den Hr. Zachmann gemessen hat.

Die Verschiebung der positiven Träger der Alkaliflamme.

22. In der folgenden Tabelle sind die Beweglichkeiten der freien positiven Träger nach der Lenardschen Formel berechnet:

$$(19) \quad K_0 = \frac{3}{3 + \mu} \left(\frac{4}{\pi} \frac{1 - \mu}{\sqrt{\mu}} + \sqrt{\mu} \right) \frac{e}{A \pi \sigma^2 W};$$

hierin bedeutet K_0 die Beweglichkeit, $\mu = \frac{m}{M + m}$, wo m die Masse des wandernden, M die des Mediummoleküls ist. Der Stoßradius ist $\sigma = r_m + r_M$, die Dichte der Flammengase ist $A = 104 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}$ die Molekulargeschwindigkeit $W = 1,58 \cdot 10^5 \text{ cm/sec}$. Die beiden letzten Größen wurden von Hrn. K. Becker bestimmt. Als mittlerer Molekularradius der Flammengase wird $1,23 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, als Atomradien werden die in der ersten Horizontalreihe stehenden Zahlen genommen.

Tabelle 15.

Atomradien und Beweglichkeiten der freien Alkalimetalle.

	Li	Na	K	Rb	Cs	
r_m	1,4	1,77	2,19	2,35	2,53	$\cdot 10^{-8}$
K_0	92,58	43,14	28,87	21,8	18,49	
$K_0 \sqrt{A}$	245	208	182	200	212	

Bereits früher habe ich auf die annähernde Konstanz von $K_0 \sqrt{A}$ auf Grund von Berechnungen nach der Langevinschen Formel hingewiesen.¹⁾ Hier ergibt sich dasselbe nach der Lenardschen Formel.

1) E. Marx, Handb. d. Radiol. IV. 1. Aufl., S. 728.

Angenommen, die Ladungszahl β sei 1 und es fände keine Anlagerung an Flammenmoleküle statt, $\beta_0 = \beta$, so würde die Beweglichkeit beträchtlich unter dem Wert von 75 cm/sec bleiben, den Moreau für Li, Na und K erhielt. Es wurde oben bereits die Vermutung ausgesprochen, daß Moreau das

mittlere Feld $d / \int_0^d \frac{dx}{X_x}$ deshalb unterschätzte, weil er den

Kathodenfall an der Empfangselektrode als von verschwindender Ausdehnung annahm. Für die Messung der negativen Träger fiel die Nichtberücksichtigung weniger ins Gewicht, weil für diesen an der Empfangselektrode der weit weniger ausgedehnte Anodenfall liegt, aber an der Berührungsstelle der Salzflamme mit der Meßflamme der Kathodenfall kompensiert ist. Wäre der Moreausche Wert der Größenordnung nach richtig, so müßte man für die positiven Träger außer für Li mehrfache Ladung annehmen, selbst wenn $\beta = 1$ wäre. Eine Annahme zweifacher Ladung würde aber ein Ionisationspotential von etwa 50 Volt erfordern, dessen Deckung durch die Potentiale der Temperaturionisation bei 2000° nicht vorhanden ist. Dies trifft a fortiori für den wirklichen Fall zu, daß β klein gegen 1 ist. β aber hat den Betrag, der identisch mit dem ist, der bei den negativen Trägern in Tab. 11 angegeben wurde.

An den Messungen Moreaus scheint jedoch richtig zu sein, daß die Verschiebung der positiven Träger unabhängig vom Atomgewicht ist; es scheint, daß lediglich das nahe konstante Gefälle an der Empfangselektrode die scheinbare Vergrößerung des Wertes verursachte. H. A. Wilson¹⁾, der früher einen Wert von annähernd gleicher Größe erhalten hatte, wie nach ihm Moreau, hat später seine Messung revidiert und ist zu gleichem Resultate gekommen, wie vor ihm Da Andrade.²⁾

$$(50) \quad \bar{K}_1 = 1,1 \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}.$$

Der Wert ist unabhängig vom zerstäubten Salz.³⁾

1) H. A. Wilson, Phil. Trans. A. 216. S. 63. 1915.

2) C. da Andrade, Phil. Mag. 23. S. 880. 1911; 24. S. 17. 1912.

3) Es kommt wenig darauf an, daß die Genauigkeit des Wertes nicht groß ist.

Die sehr viel kleineren Werte die Lenard, Ebert, Wilckens usw. nach der optischen Beobachtungsmethode Lenards erhielten, beziehen sich wahrscheinlich gar nicht auf Verschiebungen (die leuchtenden Atome selbst sind ja nicht geladen), sondern auf eine Art elektrischen Windes, so weit sie nicht durch die Fehler der Sondenmessung vorgetäuscht sind, die Zachmann¹⁾ als sehr beträchtlich einschätzt. Die viel größeren Werte von Lusby²⁾ sind wahrscheinlich durch Einsetzen eines zu geringen Gradienten, und die von Schönborn³⁾ sind wahrscheinlich ebenfalls durch die Sondenmessung vorgetäuscht, da in beiden Fällen die Meßpunkte nicht hinreichend dicht gelegt worden zu sein scheinen, um das Minimum des Feldes, auf das es ankommt, zu erhalten.

Angenommen, der Wert $\frac{1,1 \text{ cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ sei richtig, so würden sich aus den Ladungszahlen der negativen Träger als mittlere Beweglichkeit aus der Verschiebung $\beta K' = 1,1$ folgende Zahlen für die positiven Träger in der Flamme ergeben. Hierbei ist β aus Tab. 11 entnommen.

Tabelle 16.

Mittlere Beweglichkeiten K' der positiven Träger für die beobachtete Verschiebung $\beta K' = 1,1$.

	Li	Na	K	Rb	Cs
K'	4,4	8,31	11	15,12	18,49
mit $\beta_+ = \beta =$	0,25	0,131	0,104	0,072	0,06

Der Unterschied der K' gegenüber den K_0 der Tab. 15 müßte dann dadurch verursacht sein, daß Anlagerungen von verschiedenem Ausmaß für die positiven Träger stattfinden, daß also in $\beta = \beta_0 + \beta_M$ mit abnehmendem Atomgewicht β_M zunimmt, und die Beweglichkeit K_1 mit zunehmender Ladungszahl β stark abnimmt. Daß dies zu erwarten ist, falls überhaupt Clusterbildung stattfindet, ist selbstverständlich nach

1) Vgl. E. Zachmann, a. a. O., auch H. A. Wilson, Phil. Trans. A 216. 63. 1915.

2) S. G. Lusby, Phil. Mag. 22. S. 775. 1911.

3) H. Schönborn, Ztschr. f. Phys. 4. S. 118. 1921; da Andrade, ebenda 22. S. 345. 1924.

den Erfahrungen über Kondensationswirkung geladener Teilchen. Es steht nun β_M mit β und K' in der Beziehung (32), wobei $\bar{K} = \beta K' = \beta_0 K_0 + \beta_M K_M$ der Wert der Verschiebung, K' die Beweglichkeit des mit zeitweiliger Belastung wandernden Trägers, K_M die des nur belasteten und K_0 des ohne Belastung wandernden ist.

$$(32) \quad \beta_M = \frac{\beta K_0 - \bar{K}}{K_0 - K_M}.$$

In dieser Gleichung ist β , K_0 , \bar{K} bekannt, aus der Ladungszahl β der Tab. 11, der Berechnung der Tab. 15 und der Beobachtung von Formel (50). Unbekannt ist β_M und K_M . Es ist aber β und β_M nicht unabhängig voneinander, da die Komponente der Ladungszahl im belasteten Zustand β_M nach Formel (10) kleiner als β ist. Man kann also fragen, bei welchem Minimum von Anlagerung wird eine Beweglichkeit β_M erreicht, welche die Gleichung (32) erfüllt und β_M einen Wert erteilt, der unterhalb β liegt? Für die Beantwortung der Frage ist die Beweglichkeit K_M bei schrittweiser Vermehrung der Anlagerung zu berechnen, bis die Anlagerung erreicht ist, welche den Koeffizienten β_M kleiner als den Koeffizienten β werden läßt. Man findet dann, daß der Spielraum, den die Bestimmungsgleichung (32) läßt, ein sehr kleiner ist.

Für Cs ergibt sich $\beta_M = 0$, da $\beta K' = \beta K_0 = 0,06 \cdot 18,49 = 1,1$ ist. Es finden demnach überhaupt keine Anlagerungen an das schwere Cs-Atom statt und die Ladungszahl β selbst ist die des unbelasteten Atoms, also ist für Cs $\beta = \beta_0$.

Für Rb ist nur die zeitweilige Anlagerung von einem einzigen Flammenmolekül zur Befriedigung der Gleichung (32) möglich. In der Gleichung (49) wird $\mu = 0,85$ und $\sigma = 4,81 \cdot 10^{-3}$. Hieraus ergibt sich die Beweglichkeit des Rb-Ions, belastet mit einem Flammenmolekül zu:

$$K_{M_1} = \frac{0,885 \cdot 4,77 \cdot 10^{-10}}{104 \cdot 10^{-6} \cdot 3,14 \cdot 1,58 \cdot 10^5 \cdot 23,3 \cdot 10^{-10} \cdot 300} = 11,71$$

und hieraus

$$\beta_M = 0,045 \quad \text{und aus (10)} \quad \beta_0 = 0,027.$$

Für K und Na ist die Packung, welche sich an das Atom anlagert, wegen der Größe des β (vgl. Tab. 11) so gesteigert,

daß sie das ganze Atom in einfacher Schicht umhüllt. Der Faktor μ wird dann sehr nahe 1. Der Stoßradius wird gleich dem Atomradius + dreimal dem Flammenmolekülradius für K $\sigma = 5,88 \cdot 10^{-8}$, für Na $\sigma = 5,41 \cdot 10^{-8}$. Der Radius eines Atoms mit einer Anlagerung [für Na $3 \cdot 10^{-8}$] ist etwa so groß wie der des Atoms im angeregten Zustand; denn für Li ist nach der Bohrschen Theorie der Radius der $2p$ -Bahn $= 2,67 \cdot 10^{-8}$, für Na $2,8 \cdot 10^{-8}$. Für K kommen etwa 17—18, für Na 15 bis 17 Flammenmoleküle als Belastung in Betracht. Für Li findet die doppelte Umhüllung mit Flammenmolekülen statt bis zu einem Stoßradius von $7,55 \cdot 10^{-8}$.

Die folgende Tabelle ergibt dann die Unterteilung der Ladungszahl auf belasteten und unbelasteten Trägern. Bei

Tabelle 17.

Beweglichkeiten der positiven Träger und Ladungszahlen im freien und angelagerten Zustand.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Freie Trägerbeweglichkeit K_0 . . .	92,58	43,14	28,37	21,87	18,49
Beobachtete Verschiebung \bar{K} . .	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
β	0,25	0,131	1,104	0,072	0,059
Verschiebung ohne Anlagerung βK_0	23,12	5,65	3	1,57	1,11
Beweglichkeit mit einem Flammenmolekül als Anlagerung K_M . .	—	—	—	11,71	—
Beweglichkeit bei einfacher Umhüllung m. Flammenmolekül K_M . .	—	7,75	6,67	—	—
Beweglichkeit bei doppelter Umhüllung K_M . .	3,82	—	—	—	—
β_M	0,248	0,128	0,085	0,045	0
β_s	0,002	0,002	0,019	0,027	0,059
$\beta \sqrt{A} = (\beta_0 + \beta_M) \sqrt{A}$	0,661	0,670	0,650	0,667	0,687

Demnach:

$$\beta_0 K_0 + \beta_M K_M = \bar{K} = 1,1.$$

Rekombinationen werden jedesmal diese Hüllen vollkommen gesprengt, da die Kondensationswirkung der Alkaliatome an

das Vorhandensein der Ladung geknüpft ist. β_0 kann deshalb nicht vollkommen verschwinden, sondern auch beim Li lediglich klein gegen β_M werden. Die folgende Tabelle ergibt die Ergebnisse der Rechnung. Für Ka, Na und Li, bei denen infolge der zahlreichen Anlagerungen $\mu = 1$ wird, verhalten sich die Beweglichkeiten umgekehrt wie die Quadrate der Stoßradien.

$$[K_M]_K = [K_M]_{(Na)} (\sigma_M)_{(Na)}^2 / (\sigma_M)_K^2.$$

Fett gedruckt sind die schrittweise sich ergebenden K_M und die zugehörigen β_M . Hiernach nimmt die Anlagerung der positiven Alkaliionen proportional mit der Zeit ihres wanderungsfähigen Zustandes β zu und es ist gezeigt, daß die Gleichheit der Verschiebung für alle Alkaliatome mit positiver Ladung keineswegs im Widerspruch steht mit der Abhängigkeit der Wechselzahl β vom Atomgewicht. Die Beziehung $\beta \sqrt{A} = \text{const}$ bleibt bestehen, ist aber dadurch nicht unmittelbar ersichtlich, weil in der Verschiebungsgleichung $\beta K_1 = \bar{K}_1$ die Größe K_1 durch Anlagerung sich proportional der Ladungszeit ändert.

Zusammenfassung.

1. In den Alkaliflammen wird infolge des steten Wechsels des geladenen und ungeladenen Zustandes der Elektrizitätsträger die Größe βK , wenn K die Beweglichkeit ist, gemessen. Diese Größe wird als „Verschiebung“ bezeichnet. Hierbei ist die Beweglichkeit im allgemeinen keine Beweglichkeit einer wirklich in der Flamme existierenden Masse, sondern einer mittleren Masse, die aus freiem und angelagertem Zustande resultiert.

2. Die Methode der Gegenfelder zur Beweglichkeitsmessung ist bei schnellem Wechsel der Ladung, und nur bei solchem, für die Messung der Verschiebung anwendbar. Sie versagt aber dann, wenn etwa das Querfeld so schwach wird, daß es gegen die Diffusionskräfte klein wird. Das mittlere Feld

$d / \int_0^d \frac{dx}{X_x}$ ist deshalb bei strichweiser starker Erniedrigung des

Feldes bis nahe 0 kein Maß mehr für die quer zur Flammenströmung wirkenden Kräfte, und die Methode ge-

stattet in diesem Falle weder einen Schluß auf die absolute Größe der Verschiebung noch auf eine untere Grenze derselben. Diese Verhältnisse liegen bei den Messungen von Wilckens vor, im Gegensatz zu denen bei Moreau und bei der Halleffektmessung. Die Zahlenwerte, die Moreau in Übereinstimmung mit der Halleffektmessung erhielt, sind wahrscheinlich zutreffend für die negative Verschiebung, aber nur in Hinsicht der Konstanz, nicht in Hinsicht des Absolutwertes richtig für die positiven.

3. Die Diskussion der bisherigen Formeln für die Ladungszahl zeigt die Notwendigkeit, sie vollständig aufzugeben. Neben den Wechseln der Ladung müssen die Wechsel der Masse infolge zeitweiser Belastung der Grundform berücksichtigt werden. Die Beziehung zwischen Atomgewicht, Konzentration und Rekombinationskonstante wird neu abgeleitet. Die erhaltenen Formeln ergeben direkt das Arrheniussche Gesetz der Konzentration, das *Quadratwurzelgesetz* der Wanderung des Verfassers, die *Smithells-Wilson-Dawson-Charakteristikbeziehung* und die *Zachmannsche Regel* für die Leitfähigkeit.

4. Die Ladungszahl β ist der Quadratwurzel aus Atomgewicht und Konzentration umgekehrt proportional, der Dissoziationsgrad ist ihr direkt proportional.

5. Die Berechnung des Dissoziationsgrades von Dampf und Metall aus den Nernstschen Reaktionsisothermen nach Saha ist ohne Zusatzgleichung unmöglich, weil für die Berechnung der Dissoziation der Dämpfe die Kenntnis der spezifischen Wärmen fehlt. Die unter 4. angeführte generelle Beziehung des Dissoziationsgrades zum Atomgewicht ergibt aber eine zusätzliche Bedingung, welche gestattet, aus der Simultanität der 3 Gleichungen (47) die Dissoziationskonstanten und den Dissoziationsgrad für den Alkalidampf und für das Metall in Elektronen und außerdem die spezifischen Wärmen der Alkalidämpfe quantitativ zu berechnen. Die frühere Anwendung der Sahaschen Theorie durch Wilson und Noyes konnte zu kaum allererster Annäherung führen, weil die Ladungszahl konstant = 1 gesetzt wurde, ferner die Dissoziation der Dämpfe als vollständig vorausgesetzt wurde, und drittens eine gleiche vom Atomgewicht unabhängige Verschiebung, die wesentlich zu groß ist, angenommen wurde. Hier ist gezeigt,

daß der Schlüssel für das Verständnis der Flammenleitung in der mit Konzentration und Atomgewicht veränderlichen Ladungszahl, sowie in dem mit dem Atomgewicht veränderlichen Dissoziationsgrad der Dämpfe und der Atome sowie der Abhängigkeit der Verschiebung vom Wechsel von Ladung und Masse beruht.

6. Sind die spezifischen Wärmen und der Dissoziationsgrad der Alkalidämpfe auf diese Weise bestimmt, so ergeben sich aus der Kenntnis des Dissoziationsgrades einerseits und der beobachteten Leitfähigkeit und beobachteten Verschiebung andererseits alle wesentlichen Konstanten der Flammenleitung eindeutig und quantitativ: es zeigt sich, daß die Emissivitätskonstante q proportional dem Atomgewicht A , die Ladungszahl β proportional mit $1/\sqrt{A}$ ist. Die Komponenten der Ladungszahl der negativen Träger sind sowohl für den freien wie für den angelagerten Zustand proportional mit $1/\sqrt{A}$. Ferner ergibt sich die Konstante a/α als wesentlich unabhängig vom Atomgewicht, wo a das reziproke der Neutralisierungszeit, α die Rekombinationskonstante ist.

7. Aus den Messungen der Leitfähigkeit und der Verschiebung in der reinen Flamme ergibt sich quantitativ, daß in der reinen Flamme keine Ladungswechsel, sondern nur Massenwechsel stattfinden.

8. Da die Konstante a/α unabhängig vom Atomgewicht und ohne Annahme über die Größe der Verschiebung erhalten ist, so läßt sich diese zur Berechnung der Verschiebung in die Gleichung für die Leitfähigkeit der reinen Flamme einsetzen, mit dem Ergebnis der vollständigen Übereinstimmung der Messung der Leitfähigkeit Zachmanns mit dem Absolutwert der Beobachtung der Verschiebung von Marx und Moreau. Jede Verschiebung, die größer als $\bar{K}_s = 1350$ ist, würde dem erwähnten Leitfähigkeitswert bei 2000° absolut widersprechen.

9. Nimmt man als Ergebnis der Verschiebungsmessung von Moreau, von H. A. Wilson und von Da Andrade als bewiesen an, daß die positive Verschiebung für alle Alkalisalze den gleichen Wert hat und nimmt den von den beiden letzten Forschern erhaltenen Wert $1,1 \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ als zutreffend an, so

folgt aus der Berechnung der freien Beweglichkeit nach der kinetischen Formel, daß die Anlagerungen, mit denen die positiven Träger während der Bewegung belastet sind, mit zunehmender Ladungszeit zunehmen.

10. Die Größe der Anlagerung läßt sich quantitativ dadurch berechnen, daß man denjenigen Minimumwert der Anlagerung aus der kinetischen Formel bestimmt, welcher eine Komponente der Ladungszahl für den angelagerten Zustand β_M ergibt, die unterhalb der Ladungszahl β bleibt. Hierbei ergibt sich, daß das Cs-Ion ohne jede zeitweilige Anlagerung wandert, das Rb-Ion mit zeitweiliger Anlagerung von nur einem Flammenmolekül. Das K- und Na-Ion weisen zeitweilige einfache Umhüllung des Atoms mit Flammenmolekülen während des wanderungsfähigen Zustandes auf; das Li-Ion zeitweilige doppelte Umhüllung. Die Koeffizienten der Zeit der freien Wanderung und der Zeit der angelagerten Wanderung ergeben sich quantitativ, und es zeigt sich, daß die Gleichheit der beobachteten Verschiebung für alle Alkaliatome dadurch bedingt ist, daß die Beweglichkeit proportional der Zeit des wanderungsfähigen Zustandes durch Belastung abnimmt, während die Beziehung $\beta\sqrt{A} = \text{const}$ auch für die positiven Träger erfüllt bleibt.

Leipzig, Abtlg. f. Radiophysik des physikal. Institutes,
März 1925.

(Eingegangen 18. März 1925.)

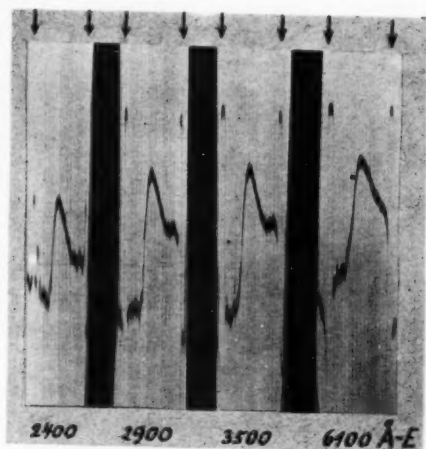


Fig. 1.

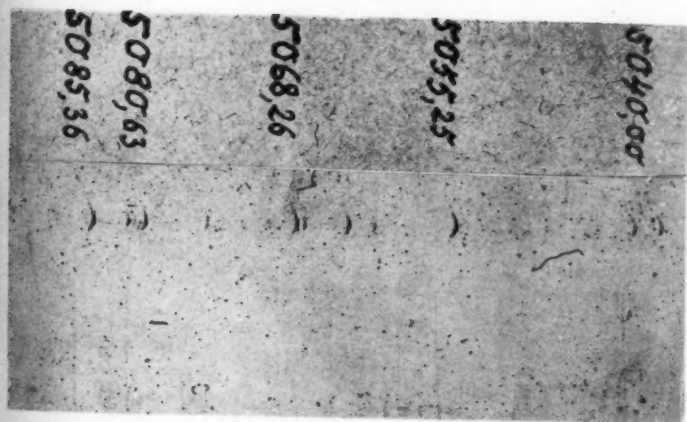


Fig. 2.

29

29 - 12-11-12

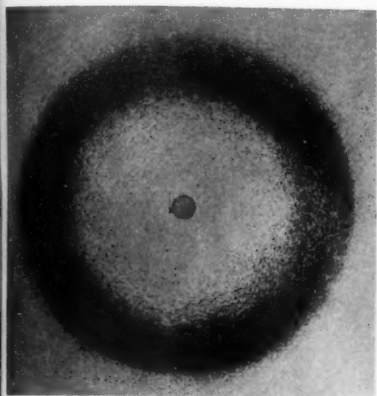


Fig. 2.

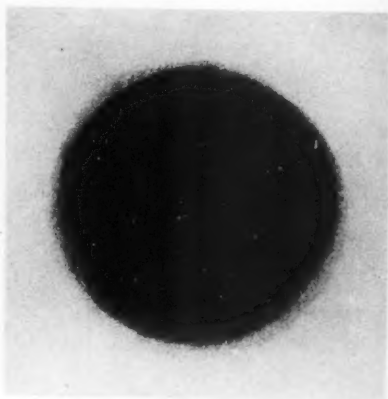


Fig. 3.

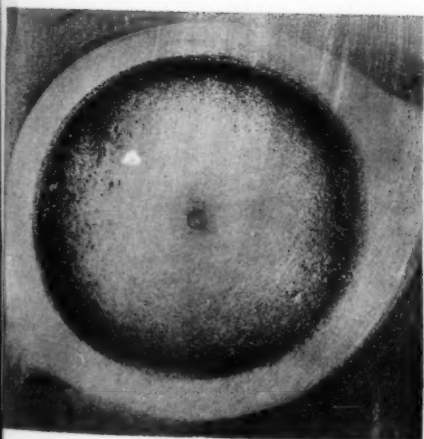


Fig. 4.

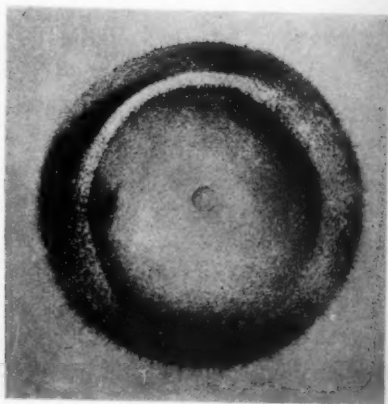


Fig. 5.

